

Kinetische Effekte bei Widerstandsmessungen
und kalorimetrischen Messungen an den
Sorptionssystemen Eisen, Nickel, Wasserstoff,
Kohlenmonoxid und Kohlendioxid

Diss. Erlangen

1983

von
Günter Rau
aus Lichtenfels

1983 № 260



Kinetische Effekte bei Widerstandsmessungen
und kalorimetrischen Messungen an den
Sorptionssystemen Eisen, Nickel, Wasserstoff,
Kohlenmonoxid und Kohlendioxid

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Günter Rau
aus Lichtenfels

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:

21.07.1983

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. K. Jacobs

Erstberichterstatter: Prof. Dr. G. Wedler

Zweitberichterstatter: Prof. Dr. P. Wißmann

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von
Oktober 1980 bis Mai 1983 im Institut für
Physikalische und Theoretische Chemie der
Universität Erlangen-Nürnberg unter der Anlei-
tung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler ausgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. G. Wedler
für die Anregung zu dieser Arbeit,
für seine wertvollen Ratschläge bei
der Deutung der Ergebnisse, sein
reges Interesse und die stets freund-
liche Betreuung.

Weiterhin danke ich allen wissen-
schaftlichen und technischen Mit-
arbeitern des Instituts für ihre
Unterstützung.

Meiner Frau Renate danke ich für die
Erstellung der Schreibmaschinenfas-
sung dieser Arbeit.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

1. Inhaltsverzeichnis

1.	Inhaltsverzeichnis	4
2.	Literaturverzeichnis	7
3.	Einleitung	10
4.	Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung	12
4.1.	Versuchsanordnung	12
4.1.1.	UHV-Apparatur im Blockdiagramm	12
4.1.2.	Volumina in der Glasapparatur	15
4.1.3.	Das Kalorimeter	16
4.2.	Versuchsdurchführung	18
4.2.1.	Erzeugung des Ultra-Hochvakuums	18
4.2.2.	Filmherstellung	19
4.2.3.	Filmdickenbestimmung	20
4.2.4.	Gaszugaben	20
4.3.	Meßeinrichtungen	21
4.3.1.	Adsorptionswärmemessungen	21
4.3.2.	Widerstandsmessung	22
4.3.3.	m/e-Messung	22
4.3.4.	Messung der temperaturprogrammierten thermischen Desorption (TDS)	28
4.4.	Bestimmung der zugegebenen Gasmenge	30
4.4.1.	aus Pipetten	30
4.4.2.	aus Ampullen	32
4.4.3.	Bestimmung der desorbierten Gasmenge	33
5.	Auswertmethoden	34
5.1.	Eichung des Kalorimeters	34
5.2.	Mathematisches Folgereaktionsmodell	37
5.3.	Planimetrische Auswertung der Temperaturkurven	43
5.4.	Auswertung der Widerstandsmessungen	44
5.5.	Auswertverfahren der Temperaturmeßkurven	49
6.	Überprüfung der Langmuir Adsorptionsisothermen an gemessenen Systemen	54



7.	Adsorptionsmessungen	60
7.1.	System Ni/CO bei 273 K	60
	Meßergebnisse und Diskussion	
7.1.1.	Widerstandsmessung	60
7.1.2.	Differentielle Adsorptionswärme	62
7.2.	System Ni/CO bei 291 K	69
	Meßergebnisse und Diskussion	
7.2.1.	Differentielle Adsorptionswärme	69
7.2.2.	Widerstandsmessung	69
7.3.	System Ni/H ₂ mit präadsorbiertem	72
	Kohlenmonoxid bei 273 K	
	Meßergebnisse und Diskussion	
7.3.1.	Differentielle Adsorptionswärme	72
7.3.2.	Widerstandsmessung	76
7.4.	System Ni/CO mit präadsorbiertem	77
	Wasserstoff bei 273 K	
	Meßergebnisse und Diskussion	
7.4.1.	Total- und Partialdruckmessungen	77
7.4.2.	Differentielle Adsorptionswärme	81
7.4.3.	Widerstandsmessung	91
7.5.	System Fe/CO bei 273 K	96
	Meßergebnisse und Diskussion	
7.5.1.	Differentielle Adsorptionswärme	96
7.5.2.	Widerstandsmessung	101
7.6.	System Fe/H ₂ mit präadsorbiertem	105
	Kohlenmonoxid bei 273 K	
	Meßergebnisse und Diskussion	
7.6.1.	Differentielle Adsorptionswärme	105
7.6.2.	Widerstandsmessung	108
7.7.	System Fe/CO mit präadsorbiertem	112
	Wasserstoff bei 273 K	
	Meßergebnisse und Diskussion	
7.7.1.	Differentielle Adsorptionswärme	112
7.7.2.	Widerstandsmessung	118

7.8.	System Fe/CO ₂ bei 273 K	122
	Meßergebnisse und Diskussion	
7.8.1.	Differentielle Adsorptionswärme	122
7.8.2.	Widerstandsmessung	125
7.9.	Differentielle Adsorptionswärme und Wi- derstandsmessung an dem System Fe/H ₂ mit präadsorbiertem CO ₂ bei 273 K Meßergebnisse und Diskussion	...128
7.10.	System Fe/CO ₂ mit präadsorbiertem H ₂	134
	bei 273 K Meßergebnisse und Diskussion	
7.10.1.	Differentielle Adsorptionswärme	134
7.10.2.	Widerstandsmessung	139
8.	Zusammenfassung	143

2. Literaturverzeichnis

- (1) G. Wedler
Adsorption, Verlag Chemie, Weinheim (1970).
- (2) F. Bozso, G. Ertl, M. Grunze u. M. Weiss
Appl. Surface Sci. 1, 103 (1977).
- (3) G. Ertl und D. Küppers
Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 75, 1017 (1971).
4. C. Pluntke
Dissertation, Erlangen (1979).
5. G. Rau
Diplomarbeit, Erlangen (1980).
6. G. Schroll
Dissertation, Erlangen (1972).
7. K. P. Geuß
Dissertation, Erlangen (1974).
8. K. G. Coib
Dissertation, Erlangen (1977).
9. H. Strothenk
Dissertation, Hannover (1965).
- (10) F. J. Bröcker
Dissertation, Hannover (1967).
- (11) W. Heinrich
Dissertation, Erlangen (1978).
- (12) G. Wedler und H. Strothenk
Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 70, 214 (1966).
- (13) G. Wedler
Z. Physik. Chem. (NF), 24, 73 (1960).
- (14) D. Borgmann
Dissertation, Erlangen (1972).
- (15) Gebrauchsanweisung Nr. 756
2. Auflage Leybold-Heraeus (1970).
- (16) G. Wedler, H. Papp and G. Schroll
Surface Sci. 44, 463 (1974).
- (17) G. Wedler und H. Papp
Z. Physik. Chem. (NF), 82, 195 (1972).

- (18) K. Christmann, O. Schober and G. Ertl
J. Chem. Phys., Vol 60, No 12, 4719 (1974).
- (19) T. N. Taylor and P. J. Estrup
J. Vacuum Sci. Technol. 10, 26 (1973).
- (20) H. H. Madden, J. Küppers and G. Ertl
J. Chem. Phys., Vol 58, No 8, 3401 (1972).
- (21) J. C. Tracy
J. Chem. Phys. 56, 2736 (1972).
- (22) H. Papp
Dissertation, Erlangen (1972).
- (23) J. J. Prinsloo and P. C. Gravelle
J. C. S. Faraday I 76, 512 (1980).
- (24) G. Wedler and F. J. Bröcker
Z. Phys. Chem. 75, 299 (1971).
- (25) G. Wedler, H. Papp and G. Schroll
J. Catal. 38, 153 (1975).
- (26) G. Wedler, G. Fisch and H. Papp
Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 74, 186 (1970).
- (27) G. Fisch
Dissertation, Erlangen (1970).
- (28) A. Mörtel
Dissertation, Erlangen (1980).
- (29) G. Wedler, K. G. Colb, G. Mc Elhiney and W. Heinrich
Appl. Surface Sci. 2, 30 (1978).
- (30) G. Wedler, K. G. Colb, W. Heinrich and G. Mc Elhiney
Appl. Surface Sci. 2, 85 (1978).
- (31) K. Kishi and M. W. Roberts
J. C. S. Faraday I 71, 1715 (1975).
- (32) K. Y. Yu, W. E. Spicer, I. Lindau, P. Pianetta
and S. F. Lin
Surface Sci. 57, 157 (1976).
- '33 J. Benziger and R. J. Madix
Surface Sci. 94, 119 (1980).
- 34 M. Textor, I. D. Gay and R. Mason
Proc. Roy. Soc. London A 356, 37 (1977).

- (35) G. Wedler and J. Ertel
in Vorbereitung.
- (36) D. Brennan and F. H. Hayes
Phil. Trans. Roy. Soc. London A 258, 347 (1965).
- (37) G. Wedler
Zeitschr. Chem. - Ing. - Technik 24, 1005 (1975).
- (38) G. Wedler
Z. Physik. Chem. Frankfurt/M. 27, 389 (1961).
- (39) C. Pluntke, G. Wedler and G. Rau
in Vorbereitung.
- (40) G. Wedler und D. Borgmann
Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 78, Nr. 1, 67 (1974).
- (41) M. Cukr, R. Merta, J. Adamek and V. Ponec
Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 30, 2682 (1965).
- (42) R. Dziembaj and G. Wedler
in Vorbereitung.
- (43) G. Wedler
Z. Physik. Chem. Frankfurt/M. 27, 388 (1961).
- (44) A. C. Collins and B. M. W. Irapnell
Trans. Faraday Soc. 53, 1476 (1957).
- (45) D. Brennan and D. O. Hayward
Phil. Trans. Roy. Soc. A 258, 375 (1965).
- (46) G. Blyholder and L. D. Neff
J. Phys. Chem. 66, 1464 (1962).
- (47) M. E. Dry, T. Shingles, L. J. Boshoff and G. J.
Oosthuizen
J. Catal. 15, 190 (1969).
- (48) Y. Amenomiya and G. Pleizier
J. Catal. 28, 442 (1973).
- (49) K. Yoshida and G. A. Somorjai
Surface Sci. 75, 46 (1978)
- (50) W. Spieß and G. Wedler
in Vorbereitung
- (51) Al Shorachi
private Mitteilung.

3. Einleitung

Für eine Diskussion der Bindung in einem Adsorptionskomplex ist die Kenntnis der Stärke dieser Bindung, die sich in der Größe der Adsorptionswärme äußert, von besonderer Wichtigkeit.

Ist die Adsorptionswärme kleiner als 40 kJ/mol, so liegt im wesentlichen eine Physisorption vor, d.h. eine locker gebundene Oberflächenspezies.

Ist die bei der Sorption freigewordene Wärme größer als 40 kJ/mol, so bildet sich ein Oberflächenkomplex aus, dessen Bindungsstärke in die Größenordnung derjenigen von Metallkomplexen bzw. chemischen Bindungen geht; es handelt sich in diesem Falle um eine Chemisorption.

Für die Ermittlung von Adsorptionswärmen bieten sich grundsätzlich zwei Methoden an: man berechnet sie entweder aus der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes, der sich zwischen Gasphase und Adsorptionsphase einstellt, oder man mißt sie kalorimetrisch. Da die Wärmemenge keine Zustandsfunktion ist, ist die zwischen dem System und seiner Umgebung ausgetauschte Wärmemenge abhängig von der Versuchsdurchführung.

Bei der Bestimmung der Adsorptionswärmen aus Gleichgewichtsdruckdaten (z.B. Adsorptionsisothermen) läßt sich exakt angeben, um welche Größe es sich handelt.

Anders liegen die Verhältnisse bei kalorimetrischer Bestimmung, wenn Gas in einzelnen Portionen zur Adsorption gebracht wird. Hierbei wird Volumenarbeit geleistet. Ob oder in wie weit diese als Wärme dem Kalorimeter zugeführt wird, ist nicht ohne weiteres anzugeben. Die kalorimetrisch bestimmten Werte müssen deshalb zwischen differentiellen Adsorptionswärmen (keine Leistung von Volumenarbeit) und den isosteren Adsorptionswärmen liegen. Die maximale Unsicherheit ist $R \cdot T$, d.h. bei 273 K Meßtemperatur 2,3 kJ/mol (1).

Isostere Adsorptionswärmen an Einkristallen bestimmt man, indem der Gleichgewichtsdruck und eine eindeutig von der

Belegung abhängige Größe z.B. die Änderung des Elektrodenaustrittspotentials gemessen wird.

Die so bestimmten isosteren Adsorptionswärmen stimmen bei kleiner Belegung am System Fe/H_2 bei 273 K sehr gut mit den früher kalorimetrisch gemessenen Wärmen überein (2). Bei dem System Ni/H_2 bei 273 K lagen die kalorimetrisch ermittelten Wärmen jedoch um 12 kJ/mol niedriger (3). Mit Hilfe eines von Pluntke (4) entwickelten Folge-Reaktionsmodells konnte diese Diskrepanz geklärt werden (5).

Die Wärme von 12 kJ/mol resultiert aus einer langsamen, exothermen Folgereaktion, z.B. Oberflächenwanderung von energetisch ungünstigen auf energetisch günstige Plätze, die bei früheren Auswertungen (6-11) nicht berücksichtigt worden ist. Dagegen findet man keine Folgereaktion im Falle des Systems Fe/H_2 bei 273 K.

In der vorliegenden Arbeit sollte diese Problemstellung auf reine Systeme Ni/CO ; Fe/CO ; Fe/CO_2 und auf Mischsysteme $\text{Ni}/\text{H}_2/\text{CO}$; $\text{Fe}/\text{H}_2/\text{CO}$; $\text{Fe}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ übertragen werden.

4. Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung

4.1. Versuchsanordnung

4.1.1. UHV-Apparatur im Blockdiagramm

Um reine, unbelegte Metallfilme herstellen zu können, muß man unter Ultrahochvakuum-Bedingungen arbeiten. Das sind Drucke im 10^{-8} Pa-Bereich.

Abb.1 zeigt die in Ganzglasbauweise hergestellte Apparatur im Blockdiagramm. Mit ihr ist es möglich, ohne Pumpen den Restgasdruck längere Zeit unter $2,7 \cdot 10^{-8}$ Pa zu halten (12). Sie besteht, wie in früheren Arbeiten anderer Mitarbeiter schon beschrieben (6-10), aus drei Pumpkreisen. Der Vorvakuumteil setzt sich zusammen aus dem Vorvakuumkolben VV, dem Hahnsystem H, dem Quecksilberglockenventil VG_1 und der Quecksilberdiffusionspumpe P_1 . Die Kalorimeterkugel K und der sie umgebende Kalorimetermantel MK sind bei geschlossenen Glockenventilen VG_1 und VG_3 an zwei getrennte Pumpkreise angeschlossen und können durch Ventil V_8 voneinander getrennt werden. Als Pumpen dienen zwei Quecksilberdiffusionspumpen P_1 und P_2 , die hintereinander geschaltet sind.

Wasserstoff diffundiert bei geschlossenem Ventil V_2 über das indirekt geheizte Palladium-Röhrchen Pd als reines Gas ein.

Der Gasdruck wird mit dem McLeod-Manometer ML_1 gemessen. Mit Hilfe der von Quecksilberventilen V_2 V_3 V_4 ($42,3 \text{ cm}^3$) und V_4 V_5 V_6 ($26,7 \text{ cm}^3$) gebildeten Pipetten kann der Wasserstoff dosiert zur Meßzelle gebracht werden.

Die Kühlfalle F_1 hält rückdiffundierendes Quecksilber aus der Kalorimeterzelle fern; sie wird mit flüssigem Stickstoff eingekühlt. Gase, die bei dieser Temperatur kondensieren (z.B. CO , CO_2) werden über den Ampullenrechen, der sich im quecksilberfreien Teil der Apparatur befindet, in Ampullen mit Hilfe eines Zertrümmerungsventils zugegeben.

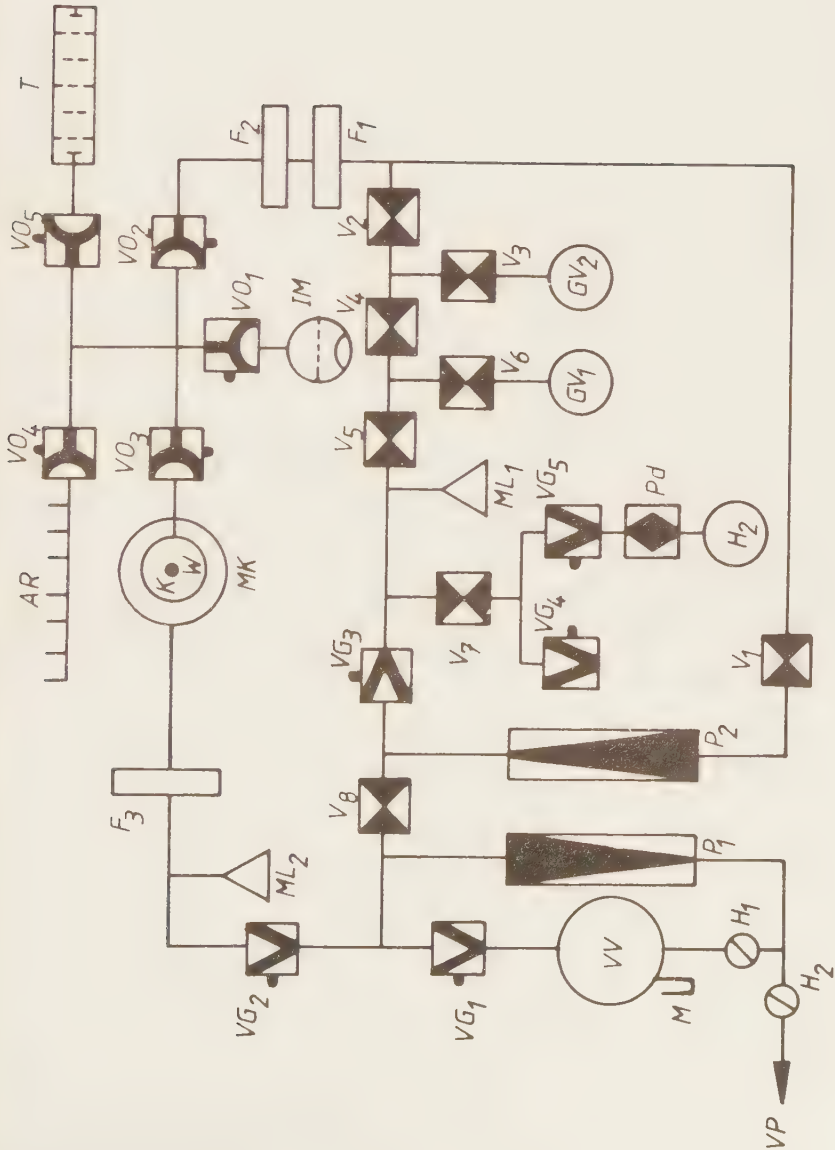


Abb. 1.: Ultrahochvakuum-Apparatur im Blockdiagramm.

Zeichenerklärung

zum Blockdiagramm der Ultrahochvakuum-Apparatur

F	Kühlfalle
GV	Gasvorratskolben für die Gaszugaben
H	Schliffhahn
H ₂	Vorratskolben zum Einschleusen von Wasserstoff
IM	Ionisationsmanometer
K	Kalorimeter
ML	McLeod-Manometer
MK	Kalorimetermantel
P	Quecksilberdiffusionspumpe
Pd	Palladiumröhrchen
V	Quecksilberstandventil
VG	Quecksilberglockenventil
VO	Kugelschliffventil
VP	Vorvakuumpumpe (Ölrotationspumpe)
VV	Vorvakuumkolben
I	Topatron-B-Massenspektrometer
AR	Ampullenrechen mit Meßgas
W	Metallwendel

Um Restgasanalysen durchführen oder bei Vorhandensein unterschiedlicher desorbierter Gase den Partialdruck jeder einzelnen Komponente bestimmen zu können, steht ein Topatron-B-Massenspektrometer T der Firma Leybold zur Verfügung.

Für Gesamtdruckmessungen dient ein Ionisationsmanometer IM, das in einem Druckbereich von 10^{-8} bis 10^{-1} Pa arbeitet.

Da der vom IM abgelesene Druck gasartabhängig ist, muß er für die verschieden verwendeten Gase mit einem Korrekturfaktor multipliziert werden, um den tatsächlichen wahren Druck zu erhalten. Zur Ermittlung dieses Faktors wird das Ionisationsmanometer gegen das McLeod-Manometer geeicht.

Der Korrekturfaktor für Wasserstoff ergibt sich zu 4,8, für Kohlenmonoxid zu 1,75 und für Kohlendioxid zu 1,4.

4.1.2. Volumina in der Glasapparatur

Um exakte Angaben zu machen, wieviel Gasteilchen auf den Film gegangen sind, und wieviele sich in der Gasphase befinden bzw. welche Menge desorbiert ist, ist es unbedingt notwendig, die verschiedenen Volumina in der Glasapparatur, die durch Ventile begrenzt sind, zu kennen (siehe Blockdiagramm Abb.1).

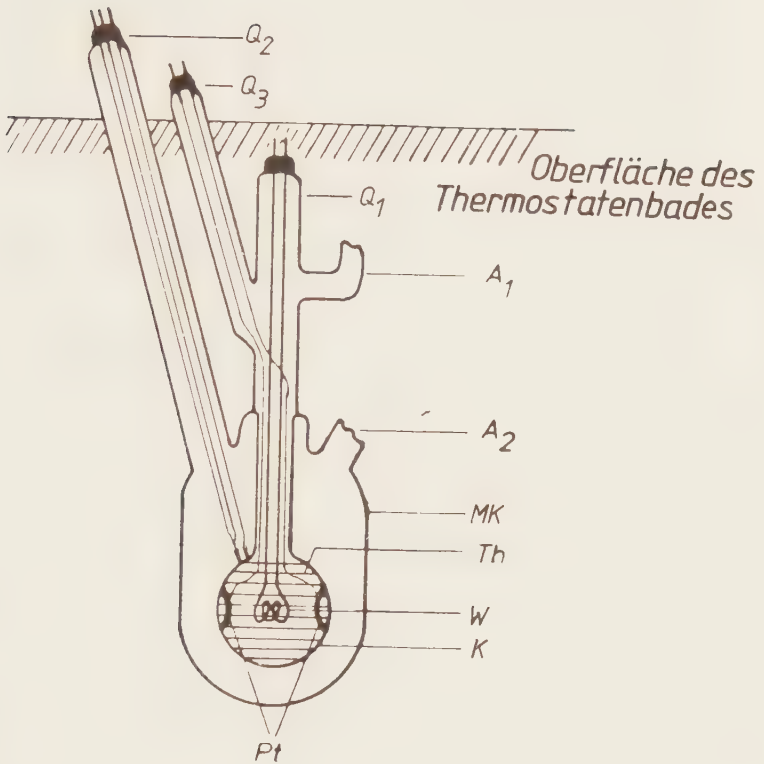
geschlossene Ventile	abgegrenzte Teile mit Zuleitungen	Volumina in cm^3
VO_3	Meßzelle	263
VO_1	IM	158
VO_5	Topatronröhre	347

Volumen begrenzt durch VO_1, VO_2, VO_3, VO_4 : $163,0 \text{ cm}^3$
 Volumen begrenzt durch V_2, V_3, V_4 : $42,3 \text{ cm}^3$
 Volumen begrenzt durch V_4, V_5, V_6 : $26,7 \text{ cm}^3$
 Volumen begrenzt durch VG_3, V_7, V_5 : $239,0 \text{ cm}^3$
 Volumen begrenzt durch VO_2, V_1, V_2 : $1000,0 \text{ cm}^3$
 Volumen von Meßzelle, Ampullenrechen (ohne Ampullen) und Zuleitungen bei geschlossenen Ventilen VO_2, VO_5 und offenen Ventilen VO_1, VO_3, VO_4 : $2272,0 \text{ cm}^3$
 GV_1 Volumen : $2257,0 \text{ cm}^3$
 GV_2 Volumen : $2267,0 \text{ cm}^3$
 Die Volumina der jeweilig verwendeten Ampullen werden nach jeder Messung durch Auslitern bestimmt.

4.1.3. Das Kalorimeter

Das Herz der Apparatur ist das von Wedler (13) entwickelte und von Strothenk(12) und Pluntke (4) modifizierte isoperibole, sphärische Kalorimeter, bestehend aus Kalorimeterkugel K und dem sie umgebenden Kalorimetermantel MK. Abb.2 zeigt das Kalorimeter, mit dessen Hilfe man gegenüber früheren Messungen in der Lage ist (Wolframsteher zur Wendel befinden sich ganz im Thermostatenbad), Adsorptionswärmen bei 273 K bis zu einem Druck von etwa 10^{-2} Pa (in der Nähe der Monoschicht) zu untersuchen.

Auf die Kalorimeterkugel von ca. 0,1 mm Wandstärke und 50 mm Durchmesser ist das Widerstandsthermometer Th aus bifilar beglastem, $10 \mu\text{m}$ starkem Wolframdraht aufgeschmolzen. Davon führen 3 Platinleitungen zu Quetschfuß Q_2 . Auf die Innenwand der Kalorimeterkugel sind zwei ringförmige Platinkontaktfolien Pt aufgeschmolzen, die zur Messung des Filmwiderstandes und zur Stromzufuhr bei der Impulseichung dienen. Platindrähte verbinden die Folien über den zweipoligen Quetschfuß Q_3 nach außen.



Q_1 Q_2 Q_3	Quetschfüße
A_1 A_2	Ansatzrohre
Th	Widerstandsthermometer
W	Wendel
Pt	Platinfolien
K	Kalorimeterkugel
MK	Kalorimetermantel

Abb.2: Darstellung des Kalorimeter

Durch den Quetschfuß Q_1 führen zwei beglaste Wolframsteher zur Aufdampfwendel W.

Der Kalorimetermantel wird über den Ansatz A_2 , die Kalorimeterkugel über A_1 evakuiert.

Da kleine Filmoberflächen vorliegen (78 cm^2), liegt eine monomolekulare Belegung in der Größenordnung von insgesamt $1,5 \cdot 10^{17}$ Molekülen, also etwa $2,6 \cdot 10^{-7}$ mol. Pro Zugabe gehen ungefähr $14 \cdot 10^{15}$ Moleküle auf den Film; das sind $2,3 \cdot 10^{-8}$ mol. Bei einer Adsorptionswärme von 100 kJ/mol , wie sie z.B. beim System Fe/H_2 gefunden wird, werden nur $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ J}$ frei.

Das Kalorimeter muß deshalb eine kleine Wärmekapazität besitzen. Im vorliegenden Fall sind das $3,5 \text{ J/K}$.

4.2. Versuchsdurchführung

4.2.1. Erzeugung des Ultra-Hochvakuums

Mit der Ölrotationspumpe wird ein Vorvakuum von $p_{\text{ML}} = 2 \text{ Pa}$ erzeugt.

Anschließend wird bei geschlossenen Ventilen VG_1 und VG_3 (definierte Pumpkreise) bei laufenden Quecksilberdiffusionspumpen P_1 und P_2 die Apparatur mehrere Stunden bei einer Temperatur von etwa 600 K evakuiert. Dabei ist die Kühlfalle F_1 mit flüssigem Stickstoff eingekühlt, damit das Quecksilber nicht in die Meßzelle rückdiffundiert. F_1 wird von Zeit zu Zeit bei geschlossenem Ventil VO_2 ausgeheizt.

Durch Elektronenbombardement bzw. direkten Stromdurchgang werden die Metallteile des Ionisationsmanometers zum Glühen gebracht und entgast.

Die Wendel in der Meßzelle wird durch elektrische Heizung längere Zeit zur Rotglut erhitzt. Hierdurch und durch vorheriges Reduzieren in Wasserstoff (Wasserstoffdruck $1,3 \cdot 10^2 \text{ Pa}$), sowie Abdampfen eines Vorfilmes in einer speziellen Zelle, gelingt es, die Wendel so

weit zu entgasen, daß man bei heißer Apparatur und glühender Wendel einen Druck von $2 \cdot 10^{-5}$ Pa erreicht.

Die abgekühlte Apparatur weist dann ein Endvakuum von $3,9 \cdot 10^{-8}$ Pa auf.

4.2.2. Filmherstellung

Zum Aufdampfen des Metallfilmes wird das Ventil V_8 geschlossen.

Über das Hahndreieck werden nun ca. $7 \cdot 10^2$ Pa Wasserstoff in den Kalorimetermantel geschleust, damit die beim Aufdampfen freiwerdende Wärme schnell nach außen hin abgeführt werden kann.

Kühlfallen F_2 und F_3 und die Meßzelle werden mit flüssigem Stickstoff eingekühlt.

Mit einem Stromkonstanter wird die Heizstromstärke der Wendel so eingestellt, daß der Film in der Kalorimeterkugel mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 nm/min aufwächst bis zu einer Stärke von ungefähr 10 nm; das entspricht in etwa 100Ω (14). Verfolgt man mit Hilfe des Widerstandsthermometers die tatsächliche Aufdampftemperatur, so stellt man fest, bedingt durch die kleinen Abmessungen der Meßzelle und den dadurch kleinen Abstand von Meßzellenwand zur heißen Metallwendel, daß der Metallfilm nicht bei 77 K sondern bei 150 K aufgedampft wird. Dies hat zur Folge, daß der Film schon während des Aufdampfvorganges getempert wird. Im Vergleich zu aufgedampften Filmen in großen Meßzellen ist die Oberflächenrauigkeit kleiner - daraus resultiert eine kleinere Aufnahmefähigkeit von Gasen.

Beim anschließenden Entkühlen der Zelle auf Raumtemperatur tritt ein Druckstoß auf, der auf die Reinheit des Filmes Rückschlüsse ziehen läßt.

Zuletzt wird der Film bei 353 K getempert, um ihn in einen geordneten Zustand zu bringen, der durch einen zeitlich konstanten Widerstand gekennzeichnet ist.

Die geometrische Oberfläche der Filme beträgt 78 cm^2 . Der Rauigkeitsfaktor (Verhältnis der wahren zur geometrischen Oberfläche) liegt bei ungefähr 1,5.

4.2.3. Filmschichtdickenbestimmung

Nach Beendigung jeden Versuches wurde der Film mit wenig konzentrierter Salzsäure aus der Meßzelle gelöst, um die Filmdicke zu bestimmen. Dazu wurde im Falle des Eisens ein farbiger 1,1 o-Phenanthrolin- ($\lambda_{\text{Max}} = 510 \text{ nm}$), bei Nickel ein Dimethylglyoxim-Komplex ($\lambda_{\text{Max}} = 450 \text{ nm}$) hergestellt, der photometrisch vermessen wurde. Mit Hilfe von vorher bestimmten Eichkurven konnte die Masse an Eisen bzw. Nickel ermittelt werden.

Die Filmschichtdicke konnte unter der Annahme, daß der Film auf der gesamten Oberfläche der Meßzelle gleich dick ist, mit der Formel

$$d = \frac{m}{F \cdot \rho}$$

berechnet werden.

d = Filmschichtdicke

m = Masse des Filmes

F = Filmoberfläche (78 cm^2)

ρ = Dichte von Eisen : $7,87 \text{ g/cm}^3$

Dichte von Nickel : $8,92 \text{ g/cm}^3$

4.2.4. Gaszugaben

Der verwendete Wasserstoff wurde durch Diffusion durch ein beheizbares Palladiumröhrchen gereinigt, in die Apparatur eingeschleust und schließlich über ein Pipetensystem (Volumina: Kap. 4.1.2.) auf den Metallfilm gegeben.

Kohlenmonoxid wurde an einer anderen Apparatur durch thermische Zersetzung von Calciumoxalat erzeugt und

unter genau gemessenem Druck in Ampullen mit bekanntem Volumen gefüllt.

Kohlendioxid wurde durch Expansion von einem gekauften CO_2 -Kolben der Firma Linde mit bekanntem Druck und Volumen auf die Ampullen in einem separaten Pumpstand verteilt. Diese mit einem Zertrümmerungsventil versehenen Ampullen wurden unmittelbar neben dem Kalorimeter angebracht, so daß die störende Adsorption des Kohlenmonoxids bzw. -dioxids in den Kühlfallen vermieden und an den stark ausgeheizten Glasoberflächen auf ein Minimum reduziert werden konnte.

Außerdem wurde vor jeder ersten Gaszugabe auf den Metallfilm bei geschlossenem Ventil VO_3 zur Meßzelle hin das Gaszuleitungssystem mit den jeweiligen Gasen dreimal gespült. Parallel dazu wurde der Filmwiderstand aufgezeichnet, um eventuelle Undichtigkeiten im Ventil VO_3 zu erkennen.

4.3. Meßeinrichtungen

4.3.1. Adsorptionswärmemessungen

Die bei der Sorption und bei der Impulseichung hervorgerufene Änderung der Temperatur und damit des Widerstandes des Widerstandsthermometers wird in einer Dreileiter-Brückenschaltung gemessen (4).

Sie hat den Vorteil, daß die Zuleitungswiderstände kompensiert werden und somit der an der Wheatstoneschen Brücke eingestellte Widerstand identisch mit dem Thermometerwiderstand ist. Die Versorgungsspannung beträgt bei 273 K 5 V.

Als Nullinstrument dient ein Microvolt-Ammeter der Firma Keithley Modell 150 B.

Die verstärkte Brückenspannung wird mit einem Kompensationsschreiber registriert, dessen Papiervorschub 20 mm/min beträgt.

4.3.2. Widerstandsmessung

Die bei der Sorption auftretende Widerstandsänderung wird über eine Wheatstonesche Brücke mit einem Schreiber Kipp Mikrophograph Bd 5 aufgezeichnet.

Um die "schnellen" Adsorptionsprozesse studieren zu können, wird eine Papiergeschwindigkeit von 200 mm/min eingestellt.

Für eine eventuell in Erscheinung tretende langsame Widerstandsänderung dient ein zweiter Schreiber mit einem Vorschub von 5 mm/min, der zum ersten parallel geschaltet ist.

Die Brücke wird durch einen 2 Volt-Bleiakkumulator mit Spannung versorgt. Durch einen Vorwiderstand wird der durch den Film fließende Strom auf etwa 1 mA eingestellt. Auf diese Weise wird die bei der Messung störende Stromwärme möglichst klein gehalten.

Zuleitungswiderstände müssen jeweils von dem gemessenen Gesamtwiderstand abgezogen werden, um den tatsächlichen Filmwiderstand zu erhalten:

$$R_{\text{Zuleitung}} (278 \text{ K}) = 3,0 \, \Omega$$

Die Widerstandskurve der "schnellen" Aufzeichnung kann dazu benutzt werden, k_f , eine charakteristische Geschwindigkeitskonstante des Anströmprozesses, mit Hilfe der Differenzenmethode zu bestimmen (Kap.5.4.).

4.3.3. m/e - Messung

Bei Vorhandensein mehrerer Gase ist es notwendig, den Partialdruck jeder einzelnen Komponente genau zu ermitteln. Hierfür steht ein Topatron-B-Massenspektrometer der Firma Leybold zur Verfügung. Die an der Apparatur angeschmolzene Meßröhre besteht aus einer Kathode und Anode der Ionenquelle, einem Trennsystem von 13 äquidistanten Gittern und einem Ionenauffänger. An diesen

Gittern liegt eine Hochfrequenz f an. In diesem Trennsystem nehmen die Ionen, für die die Resonanzbedingung $f \cdot \sqrt{M}$ = Trennsystem-Konstante erfüllt ist, ein Maximum an Energie auf, so daß sie das abschließende Bremsgitter passieren können und zum Ionenfänger gelangen.

Für die Eichung wurden jeweils die reinen Gase in die Apparatur geschleust und bei allen drei Emissionsströmen des Topatrons (30 μ A, 300 μ A und 3 mA) in Abhängigkeit vom Druck (abgelesen am Ionisationsmanometer und umgerechnet auf den wahren Druck, Abschn. 4.1.1.) die Partialionenströme der Masse 2 bei Wasserstoff und der Masse 28 bei CO aufgenommen (Abb. 3 und 4).

Abb.5 zeigt, daß CO_2 relativ rasch an der heißen Kathode der Meßröhre zerfällt. Deshalb wurden folgende Vorsichtsmaßnahmen getroffen:

- a.) VO_1 , VO_2 , VO_3 , VO_4 sind bei der Gasphasenanalyse geschlossen, um zu verhindern, daß bei der Analyse entstandenes CO den Film, den Ampullenrechen und das IM verschmutzt;
- b.) vor jeder neuen CO_2 -Zugabe wird das analysierte Gas zwischen VO_1 , VO_2 , VO_3 , VO_4 abgepumpt.

Der CO_2 -Partialdruck wurde aus der Differenz des Totaldruckes und des Wasserstoffpartialdruckes im Falle der Wasserstoffverdrängung durch CO_2 an Eisen ermittelt. Der Totaldruck wurde durch kurzzeitiges Öffnen des Ventils VO_1 mit dem Ionisationsmanometer so schnell gemessen, daß fast kein CO_2 -Zerfall an der heißen Kathode des Ionisationsmanometers stattfand. Erst danach wurde ein Massenspektrum aufgenommen, aus dem der Wasserstoffpartialdruck bestimmt wurde.

Da CO_2 und N_2 die gleiche Masse besitzen, ist es wichtig, die Fraktionierungsschemata dieser Gase zu kennen, um sie voneinander unterscheiden zu können. Tab.1 zeigt diese für CO, N_2 und CO_2 . Es wurde auf den jeweils intensivsten Peak gleich 100 % bezogen.

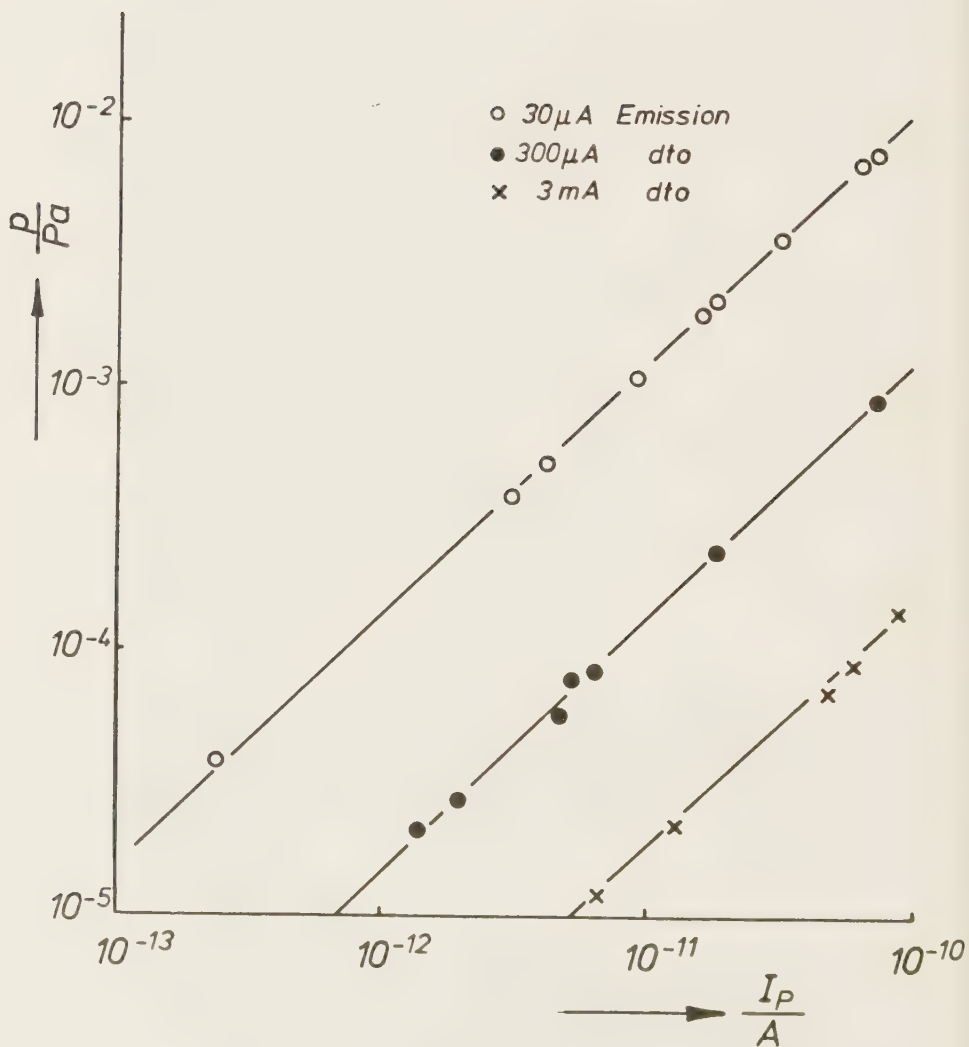


Abb. 3: Eichgerade des Topatron-Massenspektrometers für H_2 .

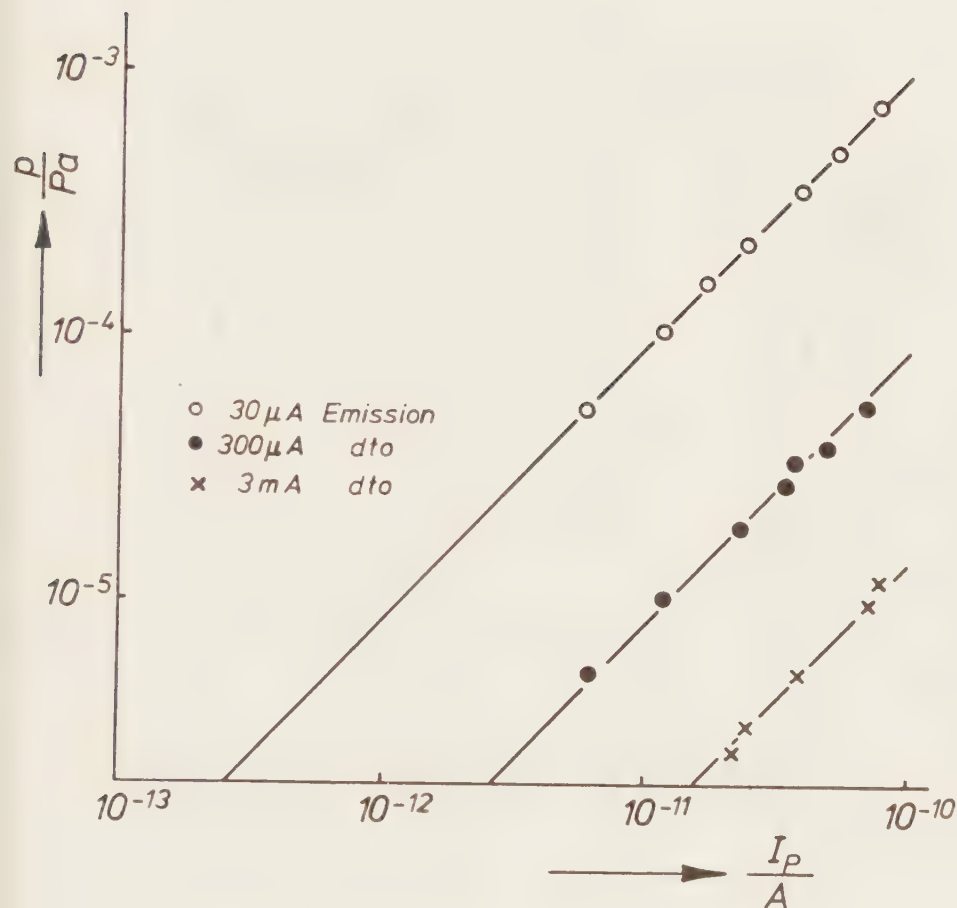


Abb.4: Eichgerade des Topatron-Massenspektrometers für CO.

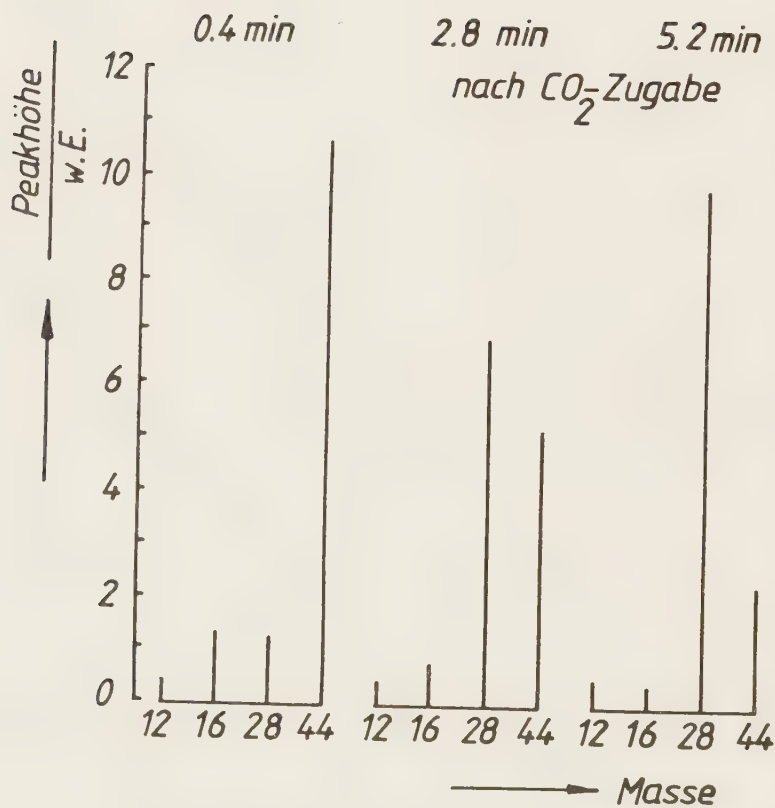


Abb.5: Veränderung des CO_2 -Massenspektrums mit der Zeit.

Fraktionierungsschema CO

Masse	Ion	Emission (15)			Emission (eigene Messung)		
		30 μ A	300 μ A	3 mA	30 μ A	300 μ A	3 mA
12	C ⁺	6,30	6,00	12,00	3,60	5,60	10,00
14	CO ²⁺	0,33	0,33	0,33	0,25	0,25	0,25
16	O ⁺	2,20	2,00	5,20	1,32	2,05	5,30
28	CO ⁺	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Fraktionierungsschema N₂

Masse	Ion	Emission (15)		
		30 μ A	300 μ A	3 mA
14	N ⁺	8,8	9,0	17,5
28	N ₂ ⁺	100,0	100,0	100,0

Fraktionierungsschema CO₂

Masse	Ion	Emission (15)		
		30 μ A	300 μ A	3 mA
12	C ⁺	4,80	5,50	8,50
16	O ⁺	10,00	10,00	14,00
22	CO ₂ ²⁺	0,82	0,78	0,50
28	CO	9,80	12,00	18,00
44	CO ₂ ⁺	100,00	100,00	100,00

Tab.1: Fraktionierungsschemata für CO, N₂ und CO₂
bei verschiedenen Emissionsströmen

4.3.4. Messung der temperaturprogrammierten thermischen Desorption (TDS)

Da man mit Hilfe des Widerstandsthermometers die Temperatur des auf die Innenwand der Kalorimeterkugel aufgedampften Metallfilmes ganz genau messen kann, ist es möglich, thermische Desorptionsexperimente vorzunehmen. Das wurde in der vorliegenden Arbeit speziell für Wasserstoff bei Mischadsorptionsexperimenten durchgeführt, um festzustellen, in welchem Bindungszustand sich dieser nach Beendigung der Messung befand. Zu diesem Zweck wurde die Meßzelle mit einem elektrischen Ofen aufgeheizt und gleichzeitig der Wasserstoffpartialdruck mit dem Topatronmassenspektrometer aufgezeichnet. Die Aufheizrate war nicht linear.

Unter der Annahme, daß der Widerstandstemperaturkoeffizient α des Thermometerwiderstandes R_{Th} in dem betrachteten Temperaturbereich konstant ist, kann man bei Kenntnis der Widerstandsänderung ΔR_{Th} die Temperaturänderung ΔT der Kalorimeterkugel und damit des Filmes mit der Formel

$$\Delta T = \frac{\Delta R_{Th}}{\alpha \cdot R_{Th}} \quad /1/ \quad (\text{Kap.5.1.})$$

mit $\alpha = 3,94 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (12) berechnen.

Die zu einer bestimmten Schreiberauslenkung h gehörende Widerstandsänderung des Thermometerwiderstandes wurde durch Aufnahme einer Eichkurve Abb.6 bezogen auf einen Thermometerwiderstand von $1773,4 \Omega$ ermittelt.

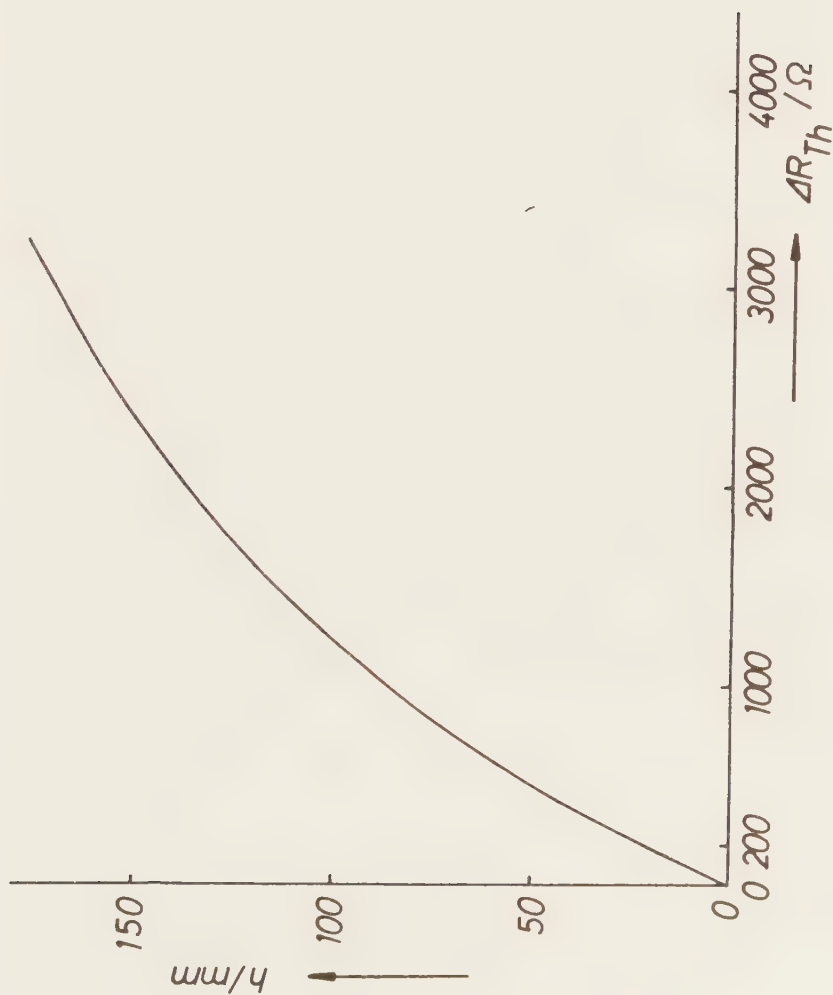


Abb.6: Eichkurve des Widerstandsthermometers.

4.4. Bestimmung der zugegebenen Gasmenge

4.4.1. aus Pipetten

Aus einer Pipette V_P , gebildet aus den Standventilen V_4 V_5 V_6 mit dem Volumen von $26,7 \text{ cm}^3$ und mit der Temperatur T_Z , läßt man Wasserstoff, der vorher durch ein geheiztes Palladiumröhrchen bei geschlossenem Ventil V_2 in die Apparatur eingeschleust wurde, in das Sorptionsvolumen V_5 expandieren.

Das Sorptionsvolumen setzt sich zusammen aus

$$V_Z = 1280 \text{ cm}^3 \text{ Zuleitungen } (T_Z)$$

$$V_F = 360 \text{ cm}^3 \text{ Kühlfallen } (T_F)$$

$$V_K = 140 \text{ cm}^3 \text{ Kalorimeterzelle +}$$

eingekühlte Zuleitung (T_K)

Die Pipette wird nach jeder Zugabe mit Gas aus dem Vorratsvolumen (GV_1 + Zuleitungen) $V_V = 2497 \text{ cm}^3$ (T_V) gefüllt. Vor jeder Zugabe auf den Film werden die Gaszuleitungen dreimal mit Wasserstoff gespült.

1. Spülung aus Pipette V_2 V_3 V_4

2. und 3. Spülung aus Pipette V_4 V_5 V_6

Der Anfangsdruck p_{ML} des Gases im Vorratsvolumen wird mit dem McLeod-Manometer bestimmt.

Da alle Messungen bei kleinen Drucken stattfinden, und die mittlere freie Weglänge größer ist als die Gefäßdimensionen, liegt hier Molekularströmung vor, d.h. in erster Näherung sind die Drucke proportional zu den Wurzeln aus den Temperaturen (Thermomolekularer Druckeffekt).

Bestimmung der Zahl der sorbierten Teilchen pro Zugabe j gemäß (4):

$$\begin{aligned}
 n_j = & \underbrace{\frac{p_{ML}^0}{k_B T_V} \cdot \left(\frac{V_V}{V_V + V_P} \right)^j}_{A_1} + \\
 & \underbrace{\frac{V_Z}{k_B T_Z} p_{j-1} + \frac{V_F}{k_B T_F} \left(\sqrt{\frac{T_F}{T_Z}} p_{j-1} \right) + \frac{V_K}{k_B T_K} \left(\sqrt{\frac{T_K}{T_Z}} p_{j-1} \right)}_{A_2} - \\
 & \underbrace{\left(\frac{V_P + V_Z}{k_B T_Z} p_j - \frac{V_F}{k_B T_F} \left(\sqrt{\frac{T_F}{T_Z}} p_j \right) - \frac{V_K}{k_B T_K} \left(\sqrt{\frac{T_K}{T_Z}} p_j \right) \right)}_{A_3} \quad /2/
 \end{aligned}$$

k_B Boltzmannkonstante

A_1 Zahl der Teilchen in der Pipette vor der Zugabe j

A_2 Zahl der Teilchen, die sich auf Grund der (j-1)-ten Zugabe noch im Sorptionsvolumen befinden

A_3 Zahl der Teilchen, die sich nach der j-ten Zugabe im Sorptionsvolumen und in der Pipette befinden

Für die erste Zugabe auf den Film ist $j = 2$ (3 Spülungen)

Für die Belegung gilt:

$$N = \frac{\sum_j n_j}{F}$$

wobei F die Filmoberfläche bedeutet.

Für die Belegung bezüglich der differentiellen Adsorptionswärme gilt:

$$N = \frac{N_{\text{vor}} + N_{\text{nach}}}{2}$$

N_{vor} = Belegung vor der Zugabe

N_{nach} = Belegung nach der Zugabe

4.4.2. aus Ampullen

CO und CO₂ werden über Ampullen auf die Filme gegeben (Kap.4.2.4.). Sind das Ampullenvolumen V_A, die Abfülltemperatur T_A und der Abfülldruck p_{ML}^o bekannt, so berechnet sich die Zahl der Gasteilchen in der Ampulle nach dem idealen Gasgesetz. Ist weiterhin die Druckdifferenz vor und nach der Gaszugabe im Sorptionsvolumen V_g bis zum geschlossenen Ventil VO₂ hin bekannt, so berechnet sich die Zahl der Teilchen n_{ads}, die tatsächlich auf dem Metallfilm sorbiert worden sind, zu:

$$n_{ads} = \frac{p_{ML}^o}{k_B} \frac{V_A}{T_A} + \frac{V_Z}{k_B T_Z} p_{j-1} + \frac{V_K}{k_B T_K} \left(\sqrt{\frac{T_K}{T_Z}} p_{j-1} \right) - \frac{(V_A + V_Z)}{k_B T_Z} p_j - \frac{V_K}{k_B T_K} \left(\sqrt{\frac{T_K}{T_Z}} p_j \right) \quad /3/$$

- T_K = 273 K (Meßtemperatur)
- V_K = 140 cm³ (Kalorimeterzelle + eingekühlte Zuleitungen)
- T_Z = Zimmertemperatur
- V_Z = 2272 cm³ (ohne offene Ampullen)
- p_j = Druck nach der Zugabe
- p_{j-1} = Druck vor der Zugabe

Druck abgelesen am IM und umgerechnet auf wahren Druck (Kap.4.1.1.) in Paskal.

Das Ampullenvolumen V_A wird durch Auslitern bestimmt (Kap.4.1.2.). Die Genauigkeit, mit der dieses Volumen bestimmt werden kann, beträgt ± 1 %. Weiterhin kann es beim Abschmelzen der einzelnen Ampullen zu Temperaturunterschieden kommen.

4.4.3. Bestimmung der desorbierten Gasmenge

Die Ermittlung der verdrängten Menge Wasserstoff in die Gasphase bei den Systemen $\text{Ni/H}_2 + \text{CO}$ (Kap.7.4.)

$\text{Fe/H}_2 + \text{CO}$ (Kap.7.7.)

$\text{Fe/H}_2 + \text{CO}_2$ (Kap.7.10.)

erfolgt durch Anwendung des idealen Gasgesetzes:

$$N_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2} \cdot V}{k_B \cdot T} \quad /4/$$

Der Wasserstoffpartialdruck p_{H_2} wird mit dem Topatron-Massenspektrometer gemessen (Kap.4.3.3.).

Das Volumen V beträgt bei geschlossenem Ventil VO_2 2272 cm^3 (Kap.4.1.2.).

T ist die Zimmertemperatur.

Wenn der Wasserstoffpartialdruck bei weiteren Verdrängungsreaktionen größer wird als $1 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$, so wird der Meßbereich des Topatron-Massenspektrometers überschritten. In diesem Fall wird die Gasphase, deren Druck gerade noch meßbar war, vor der nächsten Gaszugabe abgepumpt. Dies geschieht bei geschlossenem Ventil VO_3 hin zur Meßzelle, um zu vermeiden, daß auf dem Metallfilm adsorbierte Gase abgepumpt werden (Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichtes).

Nach diesem Vorgang wird das Ventil VO_2 geschlossen und VO_3 geöffnet. Da sich nun ein gewisser Restgasdruck einstellt, muß dieser bei der nächsten Gaszugabe abgezogen werden.

Analog gelten die in diesem Kapitel angestellten Überlegungen für alle anderen desorbierten Gase.

Bei CO_2 gelten die in Kap.4.3.3. gemachten Vorsichtsmaßnahmen.

5. Auswertungsmethoden

5.1. Eichung des Kalorimeters

Die Bestimmung der Abkühl- bzw. Erwärmungsgeschwindigkeitskonstanten r/C und damit der Wärmekapazität C des Kalorimeters geschieht mit der Impulsmethode, da sie die Wärmeentwicklung bei der Sorption auf dem Metallfilm am besten simuliert (12).

Bei der Impulsmethode wird kurzzeitig ein bestimmter Strom in einer definierten Zeit durch den aufgedampften Film geschickt. Die dabei entstehende Stromwärme wird mit dem Widerstandsthermometer registriert.

Die Auswertung der Eichkurve geschieht folgendermaßen: Die Geschwindigkeit der Temperaturänderung $d\Delta T/dt$ setzt sich aus der Geschwindigkeit der Wärmezufuhr dQ^+/dt und der Wärmeabgabe dQ^-/dt zusammen:

$$\frac{d\Delta T}{dt} = \frac{1}{C} \left(\frac{dQ^+}{dt} - \frac{dQ^-}{dt} \right) \quad /5/$$

mit der Wärmekapazität C der Kalorimeterzelle und der Temperaturdifferenz ΔT zwischen Kalorimeterzelle und Thermostat.

a.) Im Falle der Wärmezufuhr über den Metallfilm (Stromleistung durch den Film) gilt:

$$\frac{dQ^+}{dt} = I^2 R_F \quad /6/$$

I ist die durch den Film mit dem Widerstand R_F geflossene elektrische Stromstärke.

b.) Die Geschwindigkeit der Wärmeabgabe setzt sich zusammen aus Wärmestrahlung und Wärmeleitung:

$$\frac{dQ^-}{dt} = \left(\frac{dQ^-}{dt} \right)_{\text{Wärmeleitung}} + \left(\frac{dQ^-}{dt} \right)_{\text{Wärmeabstrahlung}}$$

$$\frac{dQ^-}{dt} = \epsilon \sigma A (T^4 - T_0^4) + (r_1 \Delta T + r_2 \Delta T)$$

ϵ = Emissionsvermögen

A = Filmfläche

σ = Stefan-Boltzmann-Konstante

T = Temperatur der Kalorimeterzelle

T_0 = Temperatur des Thermostaten

ΔT = $T - T_0$

r_1, r_2 = Abkühlkonstanten

da $\Delta T \ll T_0$ folgt:

$$\frac{dQ^-}{dt} = r_0 \Delta T + r_1 \Delta T + r_2 \Delta T = r \Delta T \quad /7/$$

$$\text{mit } r_0 = 4\epsilon\sigma AT_0^3$$

c.) Der Widerstandstemperaturkoeffizient α des Thermometerwiderstandes R_{Th} ist:

$$\alpha = \frac{1}{R_{Th}} \frac{\Delta R_{Th}}{\Delta T} \quad /8/$$

$$\alpha = 3,34 \cdot 10^{-3} K^{-1} \quad (\text{bei } 273 K) \quad (12)$$

d.) Die reziproke Empfindlichkeit der Meßanordnung ist definiert als

$$S_{Th} = \frac{\Delta R_{Th}}{\Delta} \quad /9/$$

mit Schreiberausschlag Δ

Setzt man Gl./6/ und /7/ in /5/ ein, so erhält man:

$$\frac{d\Delta T}{dt} = \frac{I^2 R_F}{C} - \frac{r}{C} \Delta T \quad /10/$$

Die Lösung der Differentialgleichung liefert für die Erwärmungskurve, solange der Strom I fließt, unter Beachtung der Gl./8/ und /9/

$$A^+ = A_{\infty} \left(1 - e^{-\frac{r}{C}t}\right) \quad /11/$$

$$\text{mit } \lim_{t \rightarrow \infty} A^+ = A_{\infty}$$

und für die Abkühlkurve, wenn der Strom nach der Zeit τ abgeschaltet wird,

$$A^- = A_{\infty} \left(1 - e^{-\frac{r}{C}\tau}\right) e^{-\frac{r}{C}t'} \quad /12/$$

$$\text{mit } A_{\infty} = \frac{\alpha R_{Th} I^2 R_{Film}}{C \frac{r}{C} s_{Th}} \quad \text{und} \quad t' = t - \tau$$

an der Stelle $t = \tau$ d.h. $t' = 0$ gilt mit Gl./12/

$$A(\tau) = A_{\infty} \left(1 - e^{-\frac{r}{C}\tau}\right)$$

Löst man diese Gleichung nach der Wärmekapazität C auf, so erhält man

$$C = \frac{I^2 R_{Film} R_{Th} \alpha}{s_{Th} A(\tau) \frac{r}{C}} \left(1 - e^{-\frac{r}{C}\tau}\right) \quad /13/$$

Die einzige unbekannte Größe r/C läßt sich wie folgt bestimmen:

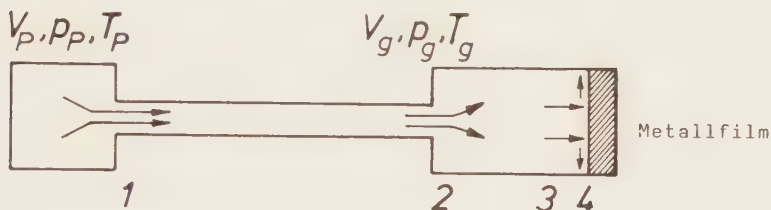
Betrachtet man den Abkühlvorgang Gl./12/

$$A^- = A_{\infty}^0 e^{-\frac{r}{C}t'}$$

$$\text{mit } A_{\infty}^0 = A_{\infty} \left(1 - e^{-\frac{r}{C}\tau}\right) = \text{konstant für die jeweilige Eichung}$$

$$\text{bzw. } \ln A^- = \ln A_{\infty}^0 - \frac{r}{C}t' \quad /14/$$

Die Kinetik des gesamten Prozesses ist schematisch in folgender Abbildung dargestellt:



1. Ausströmen des Gases aus der Pipette, bzw. Ampulle
2. Einströmen in die Meßzelle
3. Adsorption in Zustand 1
4. eventuelle Folgereaktion in Zustand 2

Die dazugehörigen Differentialgleichungen lauten (4)
(5)

$$1. \quad \frac{dn_p}{dt} = k_f \left(\frac{T_g}{T_p} \frac{V_p}{V_g} n_g - n_p \right)$$

$$2. \quad \frac{dn_g}{dt} = -k_f \left(\frac{T_g}{T_p} \frac{V_p}{V_g} n_g - n_p \right) - \vec{k}_1 n_g + \vec{k}_1 n_1^y$$

$$3. \quad \frac{dn_1}{dt} = \vec{k}_1 n_g - \vec{k}_1 n_1^y - \vec{k}_2 n_1 + \vec{k}_2 n_2$$

$$4. \quad \frac{dn_2}{dt} = \vec{k}_2 n_1 - \vec{k}_2 n_2$$

Die Geschwindigkeitskonstanten $\vec{k}_1$ der Adsorption, $\vec{k}_1$ der Desorption, k_f des Anströmprozesses und k_2 der langsamen Umlagerung sind noch belegungs- und konfigurationsabhängig.

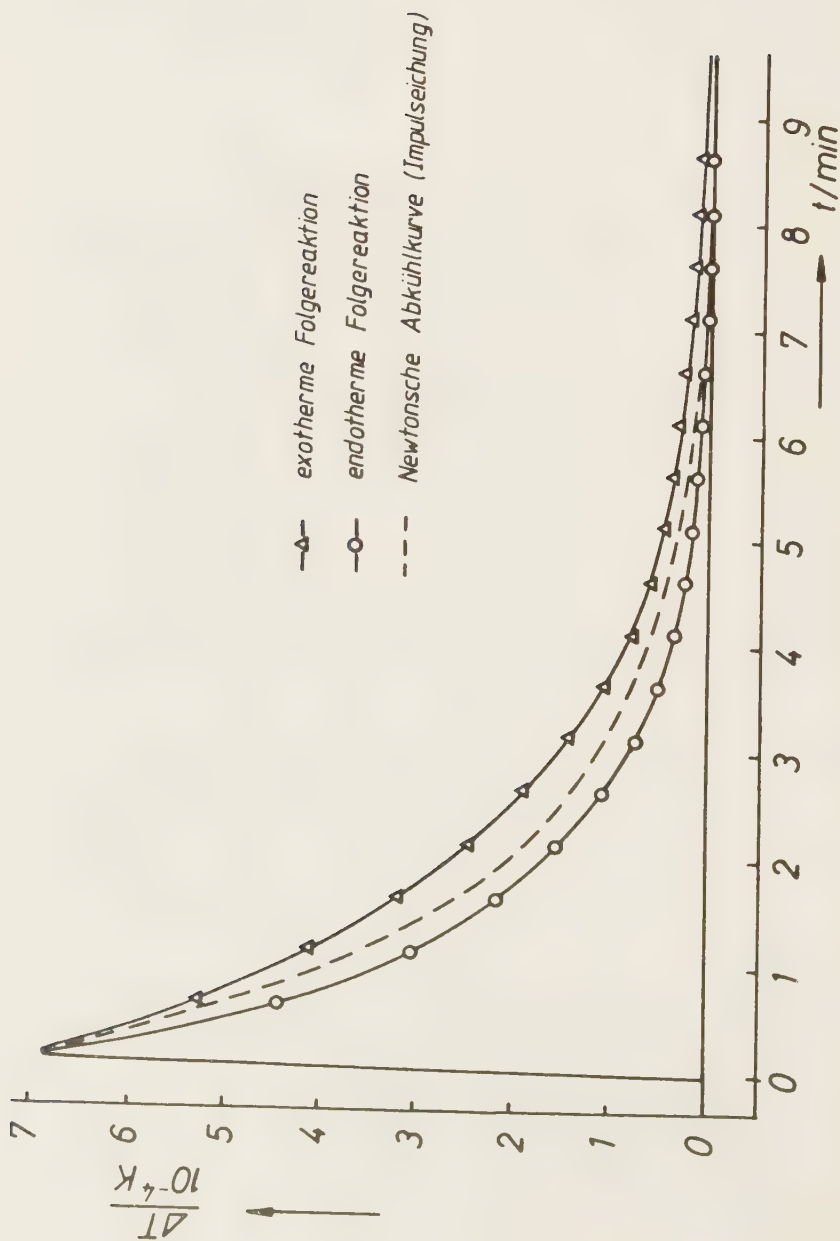
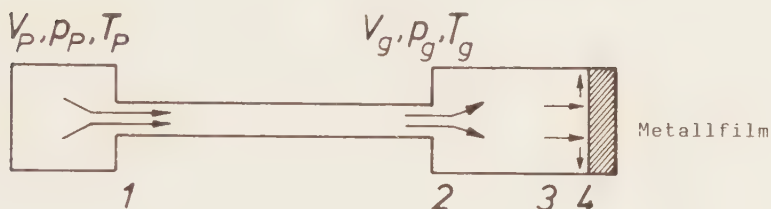


Abb.7: Kalorimeterkurven.

Die Kinetik des gesamten Prozesses ist schematisch in folgender Abbildung dargestellt:



1. Ausströmen des Gases aus der Pipette, bzw. Ampulle
2. Einströmen in die Meßzelle
3. Adsorption in Zustand 1
4. eventuelle Folgereaktion in Zustand 2

Die dazugehörigen Differentialgleichungen lauten (4)
(5)

$$1. \quad \frac{dn_p}{dt} = k_f \left(\frac{T_g}{T_p} \frac{V_p}{V_g} n_g - n_p \right)$$

$$2. \quad \frac{dn_g}{dt} = -k_f \left(\frac{T_g}{T_p} \frac{V_p}{V_g} n_g - n_p \right) - \vec{k}_1 n_g + \vec{k}_1 n_1^y$$

$$3. \quad \frac{dn_1}{dt} = \vec{k}_1 n_g - \vec{k}_1 n_1^y - \vec{k}_2 n_1 + \vec{k}_2 n_2$$

$$4. \quad \frac{dn_2}{dt} = \vec{k}_2 n_1 - \vec{k}_2 n_2$$

Die Geschwindigkeitskonstanten $\vec{k}_1$ der Adsorption, $\vec{k}_1$ der Desorption, k_f des Anströmprozesses und k_2 der langsamen Umlagerung sind noch belegungs- und konfigurationsabhängig.

Für den einfachsten Fall sind sie durch folgende Gleichungen gegeben:

$$\vec{k}_1 = a \frac{R T_g}{V_g} \frac{1}{\sqrt{2\pi m k T_g}} \otimes_1 e^{-\Delta E_{g \rightarrow 1}/RT}$$

$$\vec{k}_1 = d e^{-\Delta E_{1 \rightarrow g}/RT}$$

$$\vec{k}_2 = c \otimes_2 e^{-\Delta E_{1 \rightarrow 2}/RT}$$

$$\vec{k}_2 = b \otimes_1 e^{-\Delta E_{2 \rightarrow 1}/RT}$$

mit der Zahl der zur Verfügung stehenden, unterschiedlichen Adsorptionsplätze $\otimes_1$ und $\otimes_2$.

Da angenommen werden kann, daß $\Delta E_{1 \rightarrow g} \gg \Delta E_{g \rightarrow 1}$ und $\Delta E_{2 \rightarrow 1} \gg \Delta E_{1 \rightarrow 2}$, können die Rückreaktionen $1 \rightarrow g$ und $2 \rightarrow 1$ vernachlässigt werden.

Die Adsorptionsplätze 1 und 2 sind in erster Näherung für sehr kleine Gaszugaben (ungefähr $1/10$ bis $1/20 \Theta_{\text{Mono}}$) und für nicht zu hohe Belegungen ($\Theta < \Theta_{\text{Mono}}$, kein wesentlicher Druckanstieg, alle zugegebenen Teilchen werden adsorbiert) als konstant zu betrachten.

Nimmt man an, daß $\vec{k}_1 \gg k_f > \vec{k}_2$ (experimentelle Befunde), so erhält man für die Zahl der Teilchen im Zustand 1

$$n_1 = n_\infty \frac{k_f}{k_f - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_f t}) \quad /15/$$

und für die Zahl der Teilchen im Endzustand 2

$$n_2 = n_\infty (1 - \frac{k_f}{k_f - k_2} e^{-k_2 t} + \frac{k_2}{k_f - k_2} e^{-k_f t}) \quad /16/$$

Im Falle einer dissoziativen Adsorption, z.B. bei Wasserstoff, treten Vorfaktoren mit zwei auf (4) (5).

Die rechten Seiten von Gl./15/ und Gl./16/ sind dann ebenfalls mit zwei zu multiplizieren.

Den zeitlichen Verlauf der Zahl der adsorbierten Teilchen stellt die ausgezogene Kurve in Abb.8 vor. Würde keine Folgereaktion eintreten, d.h. liegt der Spezialfall

$$\begin{aligned}k_2 &= 0 \\n_1 &= n_\infty (1 - e^{-k_f t}) \\n_2 &= 0\end{aligned}$$

vor, so würde die gestrichelte Kurve in Abb.8 resultieren.

Den zu dieser Kinetik der Adsorption gehörenden Temperaturverlauf erhält man unter Verwendung der Gl./5/ mit Gl./7/ für die Wärmeabgabe dQ^-/dt .

Für die Wärmezufuhr dQ^+/dt gilt in diesem Fall

$$\frac{dQ^+}{dt} = \frac{1}{N_L} \left(q_1 \frac{dn_1}{dt} + q_2 \frac{dn_2}{dt} \right)$$

Man erhält also

$$\frac{d\Delta T}{dt} = \frac{q_1}{N_L C} \frac{dn_1}{dt} + \frac{q_2}{N_L C} \frac{dn_2}{dt} - \frac{r}{C} \Delta T \quad /17/$$

Die Lösung der Differentialgleichung nach dem Einsetzen von Gl./15/ und Gl./16/ liefert

$$\begin{aligned}\Delta T(t) &= \frac{n_\infty k_f}{(k_f - k_2) C} \left(\frac{k_f q_1 - k_2 q_2}{k_f - \frac{r}{C}} (e^{-\frac{r}{C}t} - e^{-k_f t}) + \right. \\&\quad \left. + \frac{k_2 (q_2 - q_1)}{k_2 - \frac{r}{C}} (e^{-\frac{r}{C}t} - e^{-k_2 t}) \right) \quad /18/\end{aligned}$$

Findet kein Folgereaktionsprozeß statt, so gilt $k_2=0$ und Gl./18/ vereinfacht sich zu

$$\Delta T(t) = \frac{n_\infty q k_f}{C(k_f - \frac{r}{C})} (e^{-\frac{r}{C}t} - e^{-k_f t}) \quad /19/$$

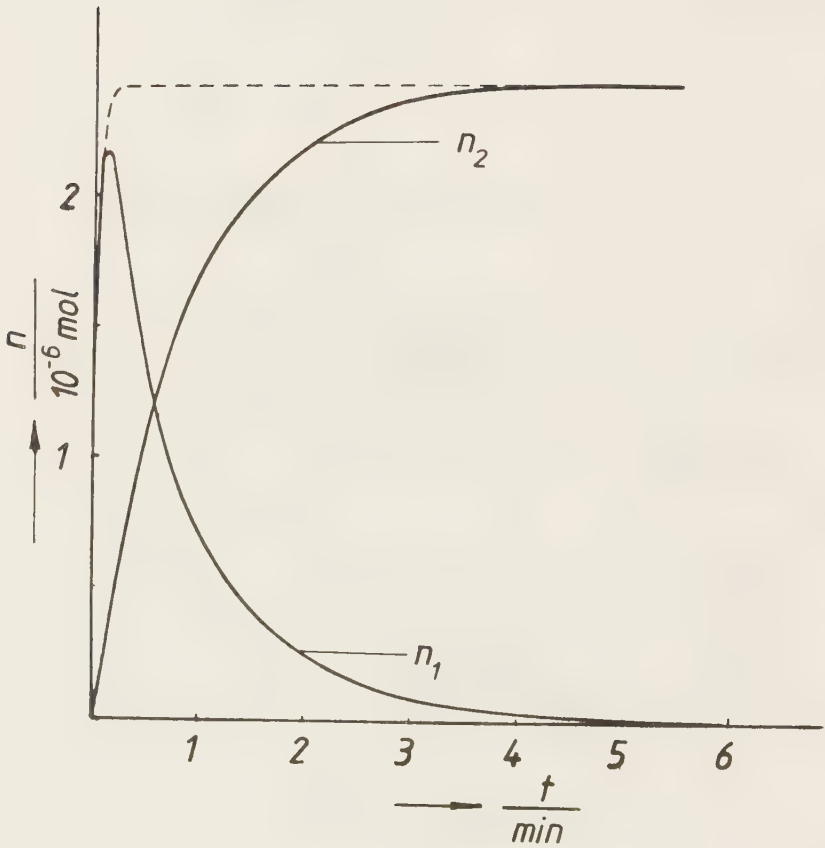


Abb.8: Zeitlicher Verlauf der adsorbierten Teilchenmengen n_1 und n_2 (gestrichelte Linie für $k_2 = 0$).

Der Fit an die gemessene Temperaturkurve $A(t)$ ist mit Gl./8/ und /9/

$$A(t) = \frac{R_{Th} \alpha}{s_{Th}} \Delta T(t) \quad /20/$$

5.3. Planimetrische Auswertung der Temperaturkurven

Die Fläche unter der aufgezeichneten Temperaturmeßkurve ist direkt proportional zur Endadsorptionswärme. Wird Gl./17/ in den Grenzen $t=0$ und $t=\infty$ integriert, so erhält man mit den Randbedingungen:

$$\Delta T(t=0) = 0$$

$$\Delta T(t=\infty) = 0$$

$$n_1(t=\infty) - n_1(t=0) = 0$$

$$n_2(t=\infty) - n_2(t=0) = n_{\infty} \text{ zugegebene Gasmenge}$$

$$q_2 = q_{End}$$

$$\int_0^{\infty} \Delta T \, dt = \frac{n_{\infty}}{C \frac{r}{C} N_L} q_{End} \quad /21/$$

mit Gl./8/ /9/ und $dt = \frac{1}{v} ds$

$v = \frac{ds}{dt}$ = Geschwindigkeit des Papiervorschubs

folgt:

$$q_{End} = \frac{r s_{Th}}{\frac{n_{\infty}}{N_L} \alpha R_{Th} v} \int_0^{\infty} A \, ds \quad /22/$$

wobei $\int_0^{\infty} A \, ds$ die Fläche unter der Kurve ist, die mit Hilfe eines Planimeters bestimmt wurde. Gl./22/ ist unabhängig von k_2 und k_f ; d.h. sie gilt allgemein und hängt nicht von dem Mechanismus und der Kinetik des Adsorptionsprozesses ab.

Die auf diese Weise erhaltenen Endadsorptionswärmen wurden jeweils mit den aus den Kurvenverläufen bestimm-

ten verglichen, bzw. zur Grundlage der mathematischen Anpassung an die Temperaturkurve bei Folgereaktionsprozessen herangezogen.

Bei der Auswertung der endothermen Folgereaktion (Kap. 7.4. und 7.7.) wurde die Meßkurve ausplanimetriert und mit Gl./22/ die Endreaktionswärme bestimmt.

5.4. Auswertung der Widerstandskurven

Wird angenommen, daß die Adsorption ein nicht aktivierter Prozeß ist, so ist der Anströmprozeß, d.h. die Diffusion der Gase von der Ampulle bzw. Pipette über das Zuleitungssystem zum Metallfilm der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (Kap.5.2.).

Dieser Adsorptionsprozeß kann durch eine Kinetik erster Ordnung beschrieben werden.

$$\frac{dn}{dt} = k_f (n_{\infty} - n) \quad /23/$$

mit der Lösung:

$$n = n_{\infty} (1 - e^{-k_f t}) \quad /23a/$$

k_f ist die Geschwindigkeitskonstante der Diffusion. n_{∞} ist die pro Zugabe gesamte zugegebene und schließlich adsorbierte Gasmenge, und n ist die nach der Zeit t sorbierte Gasmenge.

Da die Änderung des Widerstandes der schnellen Widerstandsaufzeichnung (Schreibervorschub 200 mm/min) proportional zur Belegung ist, kann n durch $\Delta R(t)$, den gemessenen Widerstand zur Zeit t , und n_{∞} durch ΔR_{∞} , das bestimmt werden kann, wenn alles Gas sorbiert ist, ersetzt werden.

$$\frac{\Delta R(t) - \Delta R_{\infty}}{\Delta R_{\infty}} = e^{-k_f t} \quad /23b/$$

Aus der halblogarithmischen Auftragung von $\Delta R(t) - \Delta R_{\infty}$ / ΔR_{∞} gegen t kann die Geschwindigkeitskonstante k_f ermittelt werden.

Im Falle einer sich anschließenden Folgereaktion kann ΔR_{∞} jedoch nicht gemessen werden.

Hier muß mit Hilfe der sogenannten Differenzenmethode (4) (5) Gl./23/ ersetzt werden durch:

$$\frac{\Delta(\Delta R)}{\Delta t} = k_f \Delta R_{\infty} - k_f \Delta R \quad /24/$$

Die Gleichung

$$\Delta(\Delta R) = k_f \Delta R_{\infty} \Delta t - k_f \Delta t \Delta R \quad /24a/$$

zeigt, daß k_f aus der Steigung der Geraden $\Delta(\Delta R)$ gegen ΔR bei konstant gewählten Zeitintervallen Δt bestimmt werden kann. Aus dem Achsenabschnitt kann man ΔR_{∞} ermitteln.

In Abb.9 ist dies am Beispiel des Systems Fe/CO durchgeführt. Wählt man für $\Delta t = 1,5$ s, so erhält man die Gerade in Abb.9b aus der unteren Kurve Abb.9a. k_f berechnet sich zu $0,2 \text{ s}^{-1}$.

Aus der langsamen Widerstandsänderung (obere Kurve in Abb.9a, Schreibervorschub 5 mm/min) sieht man, daß bei diesem System (Kap.7.5.1.) noch ein stark ausgeprägter, langsamer widerstandsändernder Oberflächenprozeß stattfindet.

Bei dem System Fe/H₂ ist diese langsame Folgereaktion kaum zu beobachten. Die Auswertung der schnellen Widerstandsaufzeichnung (Abb.10a) mit $\Delta t = 1$ s ergibt für k_f einen Wert von $0,58 \text{ s}^{-1}$ (Abb.10b).

Die gleiche Auftragung wurde in Abb.11 für das System Fe/CO₂ durchgeführt. Mit $\Delta t = 1,5$ s erhält man für $k_f = 0,18 \text{ s}^{-1}$.

In Tab.2 ist mit Hilfe von Gl./23b/ berechnet, nach welcher Zeit t der Anströmprozeß der verwendeten Gase auf 1 % abgefallen ist.

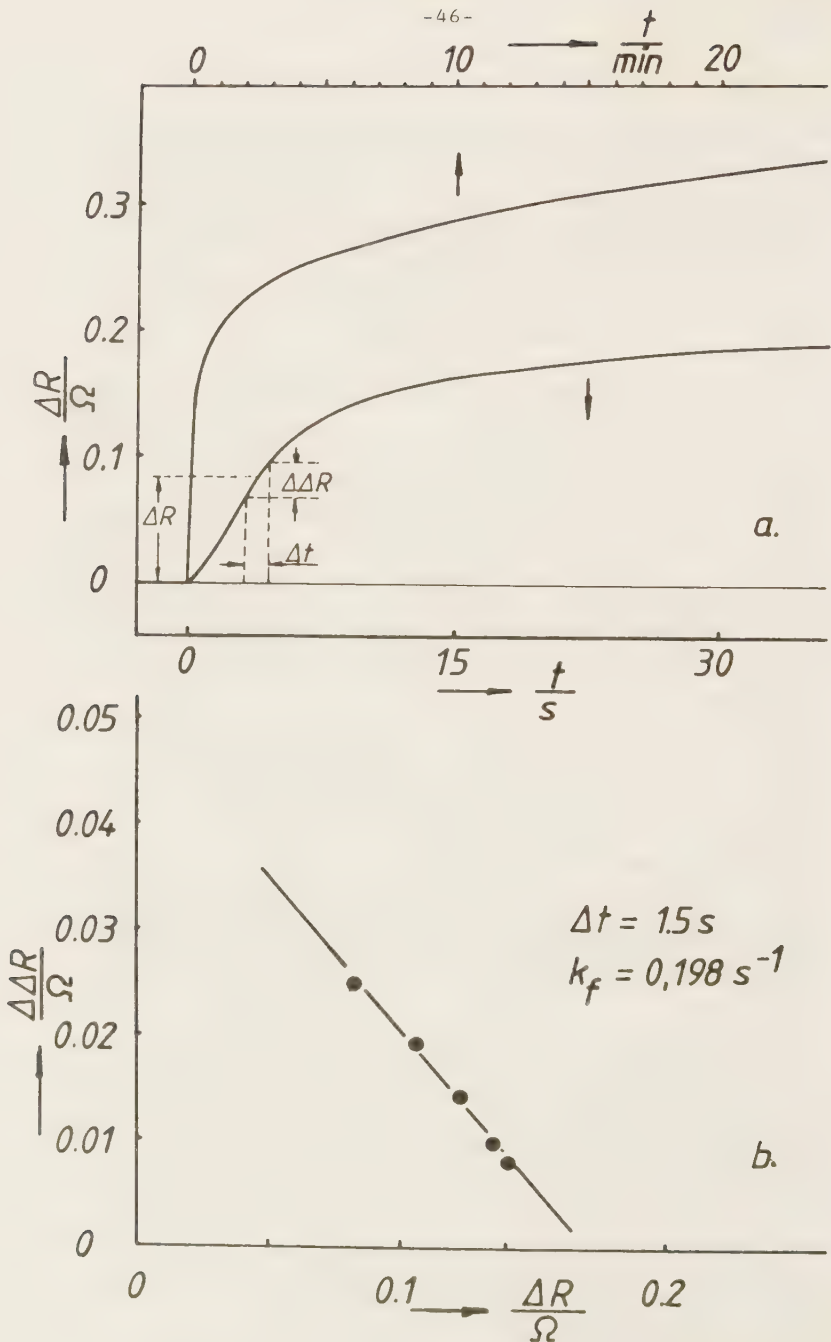


Abb.9: a. Zeitliche Widerstandsänderung bei CO-Adsorption auf Eisen.

b. k_2 -Bestimmung mit der Differenzenmethode.

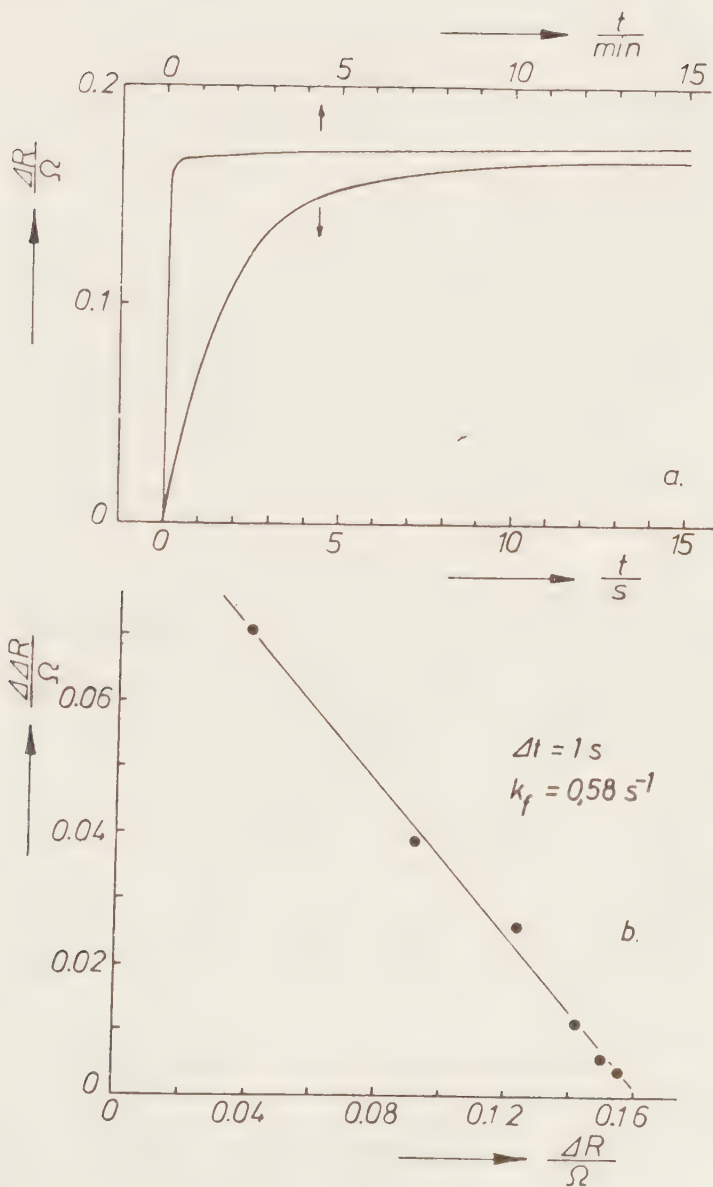


Abb.10: a. Zeitliche Widerstandsänderung bei H_2 -Adsorption auf Eisen.

b. k_2 -Bestimmung mit der Differenzenmethode.

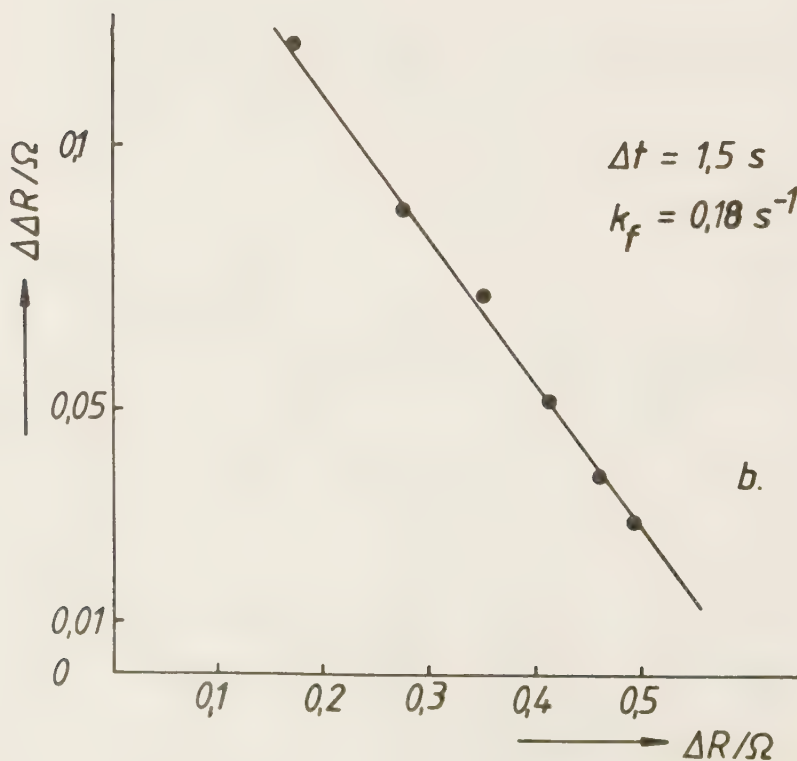
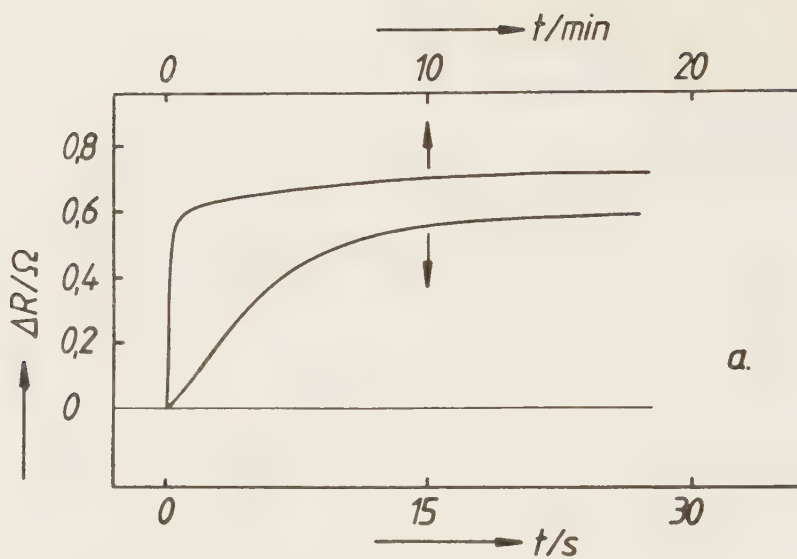


Abb.11: a. Zeitliche Widerstandsänderung bei CO_2 -Adsorption auf Eisen.

b. k_2 -Bestimmung mit der Differenzenmethode.

	k_f in s^{-1}	t in s für $e^{-k_f t} = 0,01$
H ₂	0,58	8,0
CO	0,20	23,0
CO ₂	0,18	25,6

Tab.2

Man sieht, daß k_f von der Art des Gases und der Geometrie der verwendeten Apparatur abhängt. Wasserstoff wurde jedoch im vorliegenden Fall aus Pipetten zugegeben; CO und CO₂ aus Ampullen.

In erster Näherung ist die Geschwindigkeitskonstante bei Annahme einer Molekularströmung umgekehrt proportional zur Wurzel aus dem Molekulargewicht. k_f nimmt zu, wenn der Durchmesser der Zuleitungsrohre zunimmt und nimmt ab, wenn der Zuleitungsweg zunimmt.

Der pro Gaszugabe ermittelte Endwert der langsamen Widerstandsaufzeichnung (ΔR_{Gesamt}), das ist der Wert, bei dem die Widerstandsmeßkurve einen Sättigungswert erreicht hat (~20 min), wird bei den nachfolgenden Messungen auf den Filmwiderstand normiert, aufsummiert und gegen die Belegung aufgetragen. Der Widerstandswert, bei dem die eigentliche Adsorption zu 99 % erfolgt ist ($\Delta R_{\text{schnell}}$), wird von ΔR_{Gesamt} abgezogen und pro Zugabe gegen den Bedeckungsgrad aufgetragen (relative Auftragung).

$\Delta R_{\text{schnell}} / \Delta R_{\text{Gesamt}} \cdot 100$ pro Zugabe ergibt Auftragung des Anteils der schnellen Widerstandsänderung.

5.5. Auswertverfahren der Temperaturmeßkurven

Zur mathematischen Auswertung des Temperaturverlaufes zwecks Bestimmung der Adsorptionswärmen q_1 und q_2 und der "Geschwindigkeitskonstanten" k_f und k_2 geht man folgendermaßen vor.

Gl./18/ enthält diese vier Konstanten, die die Gestalt des Kurvenverlaufes beeinflussen.

Die Wärmekapazität C und die zugegebene Gasmenge n beeinflussen nur die Amplitude.

Nach der Differenzenmethode (Kap.5.4.) läßt sich die Anströmgeschwindigkeitskonstante k_f aus der schnellen Widerstandsaufzeichnung ermitteln.

Im Falle keiner Folgereaktion ($k_2 = 0$; $q_1 = q_2$) kann k_f aus der Zeit t_M beim Temperaturmaximum der Gl./19/ zusätzlich ermittelt werden:

$$t_M = \frac{\ln k_f - \ln \frac{r}{C}}{k_f - \frac{r}{C}} \quad /19a/$$

q_1 erhält man aus dem Temperaturmaximum $A(t_M)$ der Meßkurve bei der Zeit t_M durch Umformung von Gl./19/, /20/ ($k_2 = 0$; kein Folgereaktionsprozeß)

$$q_1 = \frac{C (k_f - \frac{r}{C})}{n_\infty k_f} \frac{A(t_M) s_{Th}}{R_{Th} \alpha} (e^{-\frac{r}{C} t_M} - e^{-k_f t_M})^{-1} \quad /19b/$$

Die ausgezogene Linie in Abb.12 zeigt eine experimentell gefundene Temperaturmeßkurve.

Nimmt man an, daß keine Folgereaktion vorliegt, so sollten die Werte bei der Subtraktion der Gl./19/ mit q_1 und k_f von der gemessenen Temperaturkurve auf der Untergrundgeraden liegen; d.h. Gl./19/ würde exakt die Meßkurve beschreiben.

Im Falle einer exothermen Folgereaktion liegen die entsprechenden Werte (Kreise in Abb.12) oberhalb der Untergrundgeraden.

Die gesamte Fläche unter der Meßkurve liefert mit Gl. /22/ (Kap.5.3.) q_2 .

Aus der Lage des Maximums der gestrichelt eingezeichneten Kurve in Abb.12 ist es möglich, die Größe der "Geschwindigkeitskonstanten" k_2 abzuschätzen.

Mit Hilfe von Gl./18/ und den bestimmten Werten q_1 , q_2 , k_f und k_2 wird die theoretische Kurve berechnet und von

der experimentellen Kurve subtrahiert. Im allgemeinen zeigt sich noch ein Unterschied zwischen beiden Kurven, d.h. man erhält eine der gestrichelten Kurve ähnliche, jedoch mit geringeren Ordinatenwerten. Da die Parameter sich gegenseitig beeinflussen, müssen noch einige kleine Korrekturen an q_1 und k_2 vorgenommen werden, bis schließlich ein guter Fit gefunden ist.

Die optimale Anpassung der theoretischen an die experimentelle Kurve ist dann gegeben, wenn die aufgetragenen Punkte auf der Untergrundgeraden liegen (Abb.12 schwarze Punkte). Gl./18/ beschreibt jetzt exakt die Meßkurve.

Man sieht, daß die Exaktheit der Kurvenauswertung stark von der Langzeitstabilität des Temperaturbades oder dessen Temperaturtrift abhängt.

k_f , q_1 und q_2 können sehr genau bestimmt werden (mit einem Fehler von ein paar Prozent). Die Bestimmung von k_2 ist nicht so gut.

Pluntke (4) hat an Hand von Gl./18/ gezeigt, daß k_f bei festgehaltenem k_2 , q_1 und q_2 nur einen geringen Einfluß auf den Kurvenverlauf hat.

Tab.3 gibt für die in dieser Arbeit verwendeten Gase an, nach welcher Zeit t in Gl./19/ der Term

$e^{-k_f t}$ gegenüber $e^{-\frac{r}{C}t}$ nur noch 10 % bzw. 5 % bzw. 1 % beträgt.

		k_f (Kap.5.4.)		$\frac{r}{C}$ (Kap.5.1.)	t in s für $\frac{e^{-k_f t}}{e^{-\frac{r}{C}t}} =$		
					0,10	0,05	0,01
H ₂	0,58 s ⁻¹	0,010 s ⁻¹		4,0	5,3	8,1	
CO	0,20 s ⁻¹	0,010 s ⁻¹		12,1	16,0	24,2	
CO ₂	0,18 s ⁻¹	0,010 s ⁻¹		13,5	17,6	27,1	

Tab.3

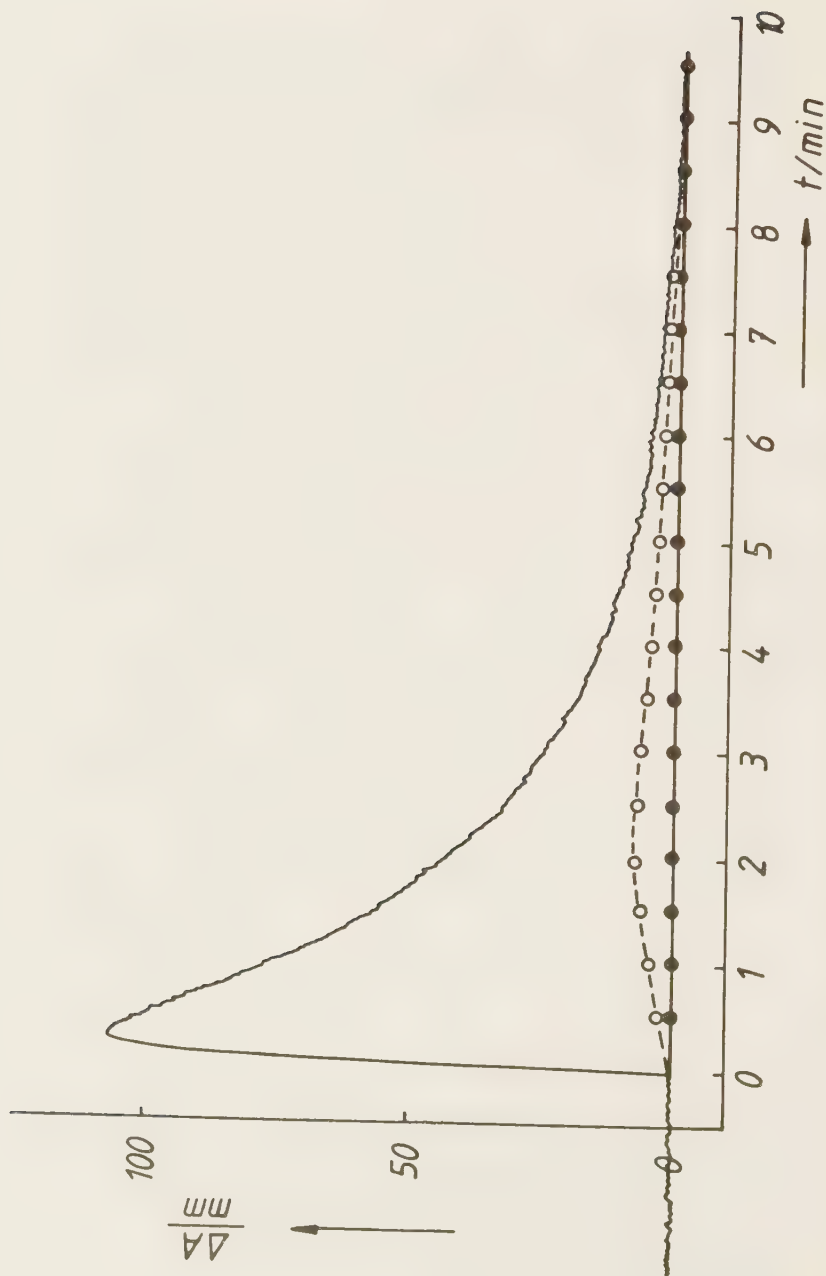


Abb. 12: Kalorimeterkurve mit exothermer Folgereaktion.

Für größere Zeiten als 8,1 s für Wasserstoff, 24,2 s für CO und 27,1 s für CO₂ kann Gl./19/ ersetzt werden durch die Gleichung

$$\Delta A \sim \Delta T = \frac{n_{\infty} q k_f}{C (k_f - \frac{r}{C})} e^{-\frac{r}{C}t} \quad /19c/$$

Die Auftragung $\ln A$ gegen t sollte eine Gerade ergeben (Kap.7.).

6. Überprüfung der Langmuirschen-Adsorptionsisothermen an gemessenen Systemen

Kennt man die adsorbierte Gasmenge und den dazugehörigen Gleichgewichtsdruck, so erhält man beim Auftragen dieser beiden Größen bei konstant gehaltener Temperatur eine Adsorptionsisotherme.

Legt man einer Adsorption ein konkretes Modell zugrunde, so läßt sich theoretisch eine für dieses Modell gültige Adsorptionsisotherme aufstellen (1). Durch Vergleich mit dem experimentellen Befund sollte es dann möglich sein, zu entscheiden, ob das betrachtete System dem Modell entspricht.

Das ist in dieser Arbeit im Falle der Adsorption von Wasserstoff auf Eisen und Nickel bei 273 K und Kohlenmonoxid bzw. Kohlendioxid auf Eisen bei 273 K durchgeführt worden.

Im ersten Fall kann davon ausgegangen werden, daß dissoziative Adsorption vorliegt, bei CO auf Eisen molekulare Adsorption, dagegen scheint CO₂ bei 273 K auf der Eisenoberfläche langsam zu zerfallen (Kap.7.8.).

Legt man diesen Systemen das Langmuir-Modell zugrunde - es handelt sich hier um eine ideal lokalisierte Monoschichtadsorption - so erhält man im Falle

a.) molekularer Adsorption folgenden Zusammenhang zwischen dem gemessenen Druck p und der adsorbierten Menge n (1)

$$\frac{p}{n} = \frac{1}{n_m b} + \frac{p}{n_m} \quad /25/$$

mit n_m = monomolekulare Belegung

$$b = \frac{1}{p_{1/2}}$$

mit dem Halbwertsdruck $p_{1/2}$, bei dem der Belegungsgrad $\theta = n/n_m = 1/2$ ist,

b.) dissoziativer Adsorption

$$\frac{\sqrt{p}}{n} = \frac{1}{n_m \sqrt{b}} + \frac{\sqrt{p}}{n_m} \quad /26/$$

Liegt im Experiment eine dissoziative Adsorption vor, so sollte die Auftragung $\frac{\sqrt{p}}{n}$ gegen $\sqrt{p}$ gemäß Gl./26/ eine Gerade ergeben mit einer Steigung von $\frac{1}{n}$ und einem Achsenabschnitt von $\frac{1}{n_m \sqrt{b}}$ (Abb.13). Wird dagegen Gl./25/ aufgetragen, so erhält man einen Kurvenverlauf, der für $p \ll \frac{1}{b}$ einer Parabel entspricht und für $p \gg \frac{1}{b}$ in eine abnehmend konvexe Kurve übergeht (Abb.14).

Liegt dagegen im Experiment eine molekulare Adsorption vor, so sollte gemäß Gl./25/ die Auftragung $\frac{p}{n}$ gegen p wieder eine Gerade ergeben mit der Steigung $\frac{1}{n_m}$ und dem Achsenabschnitt $\frac{1}{n_m b}$ (Abb.15).

Im Fall der Auftragung $\frac{\sqrt{p}}{n}$ gegen $\sqrt{p}$ (gemäß Gl./26/) nähert sich die Kurve für $p \gg \frac{1}{b}$ bzw. $n \rightarrow n_m$ der Geraden $\frac{\sqrt{p}}{n} = \frac{\sqrt{p}}{n_m}$ und man erhält aus der Steigung n_m . Für $p \sim \frac{1}{b}$ wird die im Grenzfall dominierende Hyperbelfunktion $\frac{\sqrt{p}}{n} = \frac{1}{n_m b \sqrt{p}}$ gültig (Abb.16).

Trägt man für die oben genannten Systeme $\frac{p}{n}$ gegen p bzw. $\frac{\sqrt{p}}{n}$ gegen $\sqrt{p}$ auf - wobei p mit Hilfe des Ionisationsmanometers gemessen und n aus den bekannten Drucken und Volumina berechnet wurde - so haben alle Kurven den in Abb.17 dargestellten Verlauf.

Erklärt werden kann dieses Verhalten dadurch, daß sich im niedrigen Druckbereich ($p \leq 10^{-7}$ Pa) von Beginn der Messung an ein störender Restgasdruck bemerkbar macht, der dem zu einer bestimmten Belegung gehörenden Gleich-

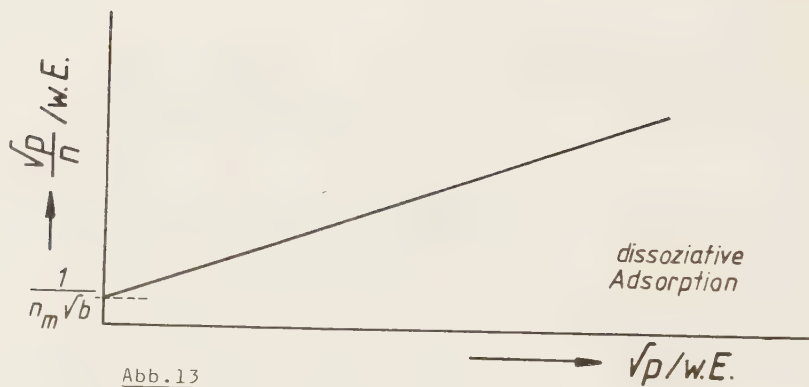


Abb. 13

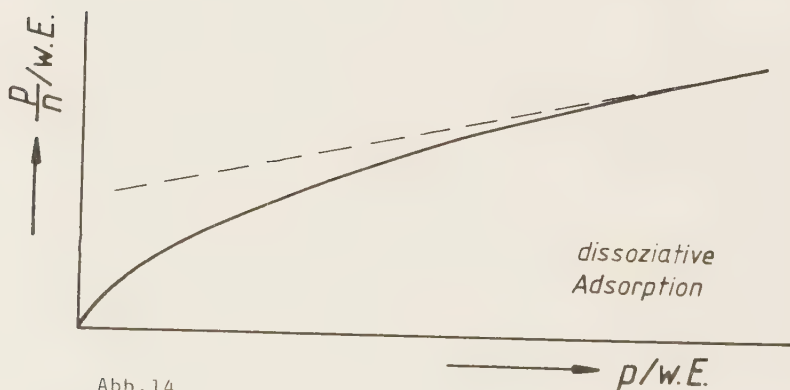


Abb. 14

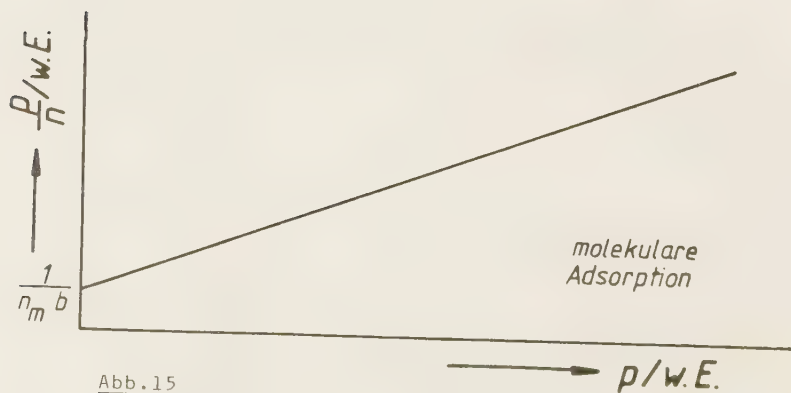


Abb. 15

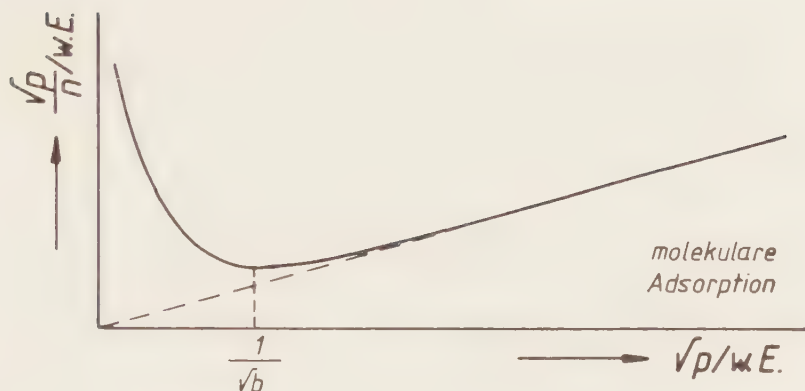


Abb. 16



Abb. 17

Abb. 13 - 16: Adsorptionsisotherme vom Langmuir-schen Typ für dissoziative und molekulare Adsorption bei 273 K.

Abb. 17: Gemessene Adsorptionsisotherme für verschiedene Systeme bei 273 K.

gewichtsdruck überlagert ist.

Betrachtet man die Steigung der erwarteten Adsorptionsisothermen bei kleinen Belegungen, so erhält man:

$$\frac{d\left(\frac{p}{n}\right)}{dp} = \frac{n - p\left(\frac{dn}{dp}\right)}{n^2}$$

Im Falle eines Restgasdruckes p_0 ist die Steigung:

$$\frac{d\left(\frac{p_0+p}{n}\right)}{dp} = \frac{n - (p_0+p)\left(\frac{dn}{dp}\right)}{n^2}$$

$$p_0 = \text{konstant}$$

Da $p_0+p > p$, kann der Zähler negativ werden, wie im vorliegenden Fall (negative Steigung). Es gilt aber immer:

$$\frac{d\left(\frac{p}{n}\right)}{dp} > \frac{d\left(\frac{p_0+p}{n}\right)}{dp}$$

Bei zunehmenden Belegungen durchläuft die aus dem Experiment erhaltene Kurve ein Minimum und steigt danach an. In diesem Bereich wird der Restgasdruck langsam durch den ansteigenden Gleichgewichtsdruck überkompensiert. Bei höherem Bedeckungsgrad hat die Kurve im Experiment einen konvexen Verlauf.

Eine mögliche Erklärung wäre die Abhängigkeit der Adsorptionswärme von der Belegung, die bei der Langmuir-Adsorptionsisotherme als konstant angenommen wird:

$$\sqrt{pb}' = \frac{\theta}{1-\theta} e^{-\frac{1}{2} \frac{q_0}{RT}}$$

$$q_0 = \text{konstant}$$

Die Auftragung $\frac{\sqrt{pb}'}{n}$ gegen $\sqrt{pb}'$ ergibt eine Gerade.

Nimmt man an, daß zwischen Adsorptionswärme und Belegung ein linearer Zusammenhang besteht (Temkinsche Adsorptionsisotherme), so ergibt die Auftragung $\frac{\sqrt{pb}'}{n}$ ge-

gen $\sqrt{pb'}$ gemäß der Gleichung

$$\sqrt{pb'} = \frac{\theta}{1-\theta} e^{-\frac{1}{2} \frac{q_o (1-\alpha\theta)}{RT}} \quad /27/$$

einen nach unten gekrümmten Kurvenverlauf.

Eine genaue Anpassung der im Experiment gefundenen Kurven ist nicht möglich, da die exakte Abhängigkeit von der Sorptionswärme mit der Belegung vor allem bei Annäherung an die monomolekulare Bedeckung nicht bekannt ist und kleine Abweichungen im Exponenten von Gl./27/ sich drastisch auf den Kurvenverlauf auswirken.

Weiterhin stört die Pumpwirkung des Ionisationsmanometers die Messung von Gleichgewichtsdrücken.

7. Adsorptionsmessungen

In den nachfolgend behandelten Systemen ist immer primär der Anströmprozeß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Adsorption. Deshalb wurde in allen Fällen mit dem in Kap.5.3. beschriebenen Auswertverfahren der schnellen Widerstandsaufzeichnung k_f bestimmt und zur mathematischen Anpassung der Temperaturmeßkurve an die theoretische Kurve herangezogen.

Die mathematische Auswertung der Temperaturmeßkurve wurde bereits in Kap.5.4. eingehend beschrieben.

7.1. System Ni/CO bei 273 K Meßergebnisse und Diskussion

7.1.1. Widerstandsmessung

Bei dem System Ni/CO ist wie beim System Fe/CO der Anströmprozeß von Kohlenmonoxid der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, welcher nach 23 s nur noch 1 % beiträgt (Kap.5.4.). Die Anströmgeschwindigkeitskonstante k_f hat einen Wert von $0,2 \text{ s}^{-1}$ (Kap.5.4.).

Der nach 23 s ermittelte Widerstandswert $\Delta R_{\text{schnell}}$ aus der schnellen Widerstandsaufzeichnung ist nach der ersten CO-Zugabe zunächst gegen die nun sorbierten CO-Moleküle pro cm^2 Filmoberfläche aufgetragen (Dreieck in Abb.18). Verfolgt man jedoch den Widerstand über 15 Minuten (langsame Widerstandsaufzeichnung), so erkennt man, daß er sich bis zu einem Endwert ΔR_{Gesamt} noch langsam ändert (Kreis).

Wie man jedoch sieht, ist bei dem System Ni/CO dieser Effekt relativ schwach ausgeprägt. Möglicherweise ist er ein Hinweis auf den bei dieser Temperatur sehr langsamen Zerfall des CO.

Die Differenz zwischen ΔR_{Gesamt} und $\Delta R_{\text{schnell}}$ ist noch

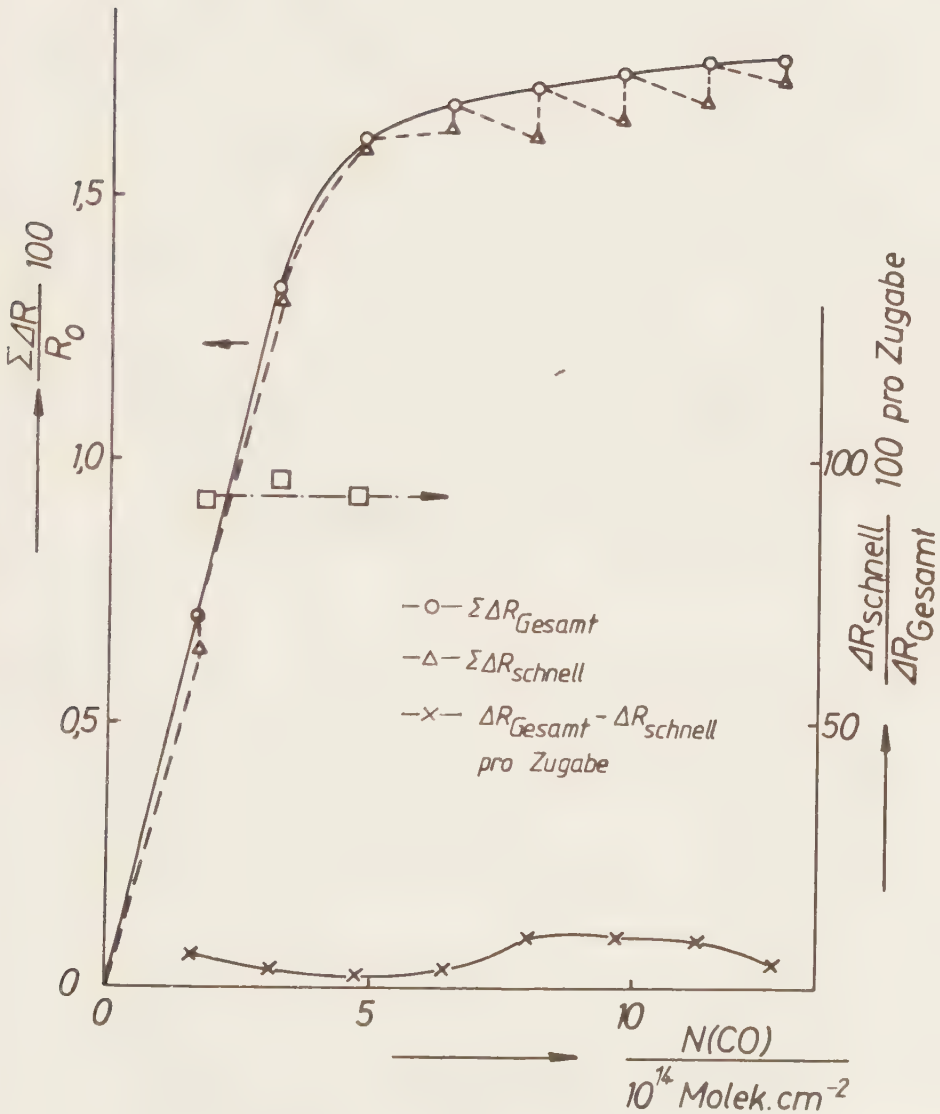


Abb. 18: Ni/CO bei 273 K.

Widerstandsänderung als Funktion der Belegung.

einmal separat in der Abb.18 eingezeichnet (Kreuz). Die strichpunktierte Linie gibt an, wieviel Prozent die schnelle Widerstandsänderung im Vergleich zu ΔR_{Gesamt} beträgt. ΔR_{Gesamt} und $\Delta R_{\text{schnell}}$ werden prozentual auf den Filmwiderstand bezogen.

Trägt man nun in der geschilderten Weise die sich geänderten Widerstände als Funktion der Belegung auf, so erhält man die in Abb.18 dargestellten Widerstandsverläufe.

Bei höherem Bedeckungsgrad $\Theta > 1/2$ nimmt der Widerstand während einer Zugabe zuerst ab und dann langsam wieder zu.

Der bei kleinen Belegungen lineare Anstieg der gesamten Widerstandsänderung wurde sowohl von Papp (22) als auch von Schroll (6) gefunden. Bei höherem Bedeckungsgrad jedoch findet Papp ein deutlich ausgeprägtes Widerstandsmaximum, wohingegen bei Schroll und in der vorliegenden Arbeit bei der langsamen Widerstandsaufzeichnung der Widerstand nur einen Sättigungswert erreicht.

7.1.2. Differentielle Adsorptionswärme

Abb.19 zeigt die Original-Schreiberkurve (ausgezogene Linie) des Temperaturverlaufes am System Ni/CO bei 273 K. Es handelt sich um die vierte Gaszugabe; der Film ist bereits mit $6 \cdot 10^{14}$ CO-Molekülen vorbelegt. Abb.20 gibt die Meßkurve wieder, die mit Hilfe der Stromimpuls-Eichung vor den Adsorptionsexperimenten erhalten wurde.

Nimmt man an, daß wie aus Kap.7.1.1. hervorgeht, der Anströmprozeß bei der CO-Sorption der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, und daß dieser nach $t=24$ s als beendet betrachtet werden kann (Kap.5.5.), so sollte die halblogarithmische Auftragung der Schreiberauslenkung ΔA der Abkühlkurve gegen die Zeit bei der Eichung

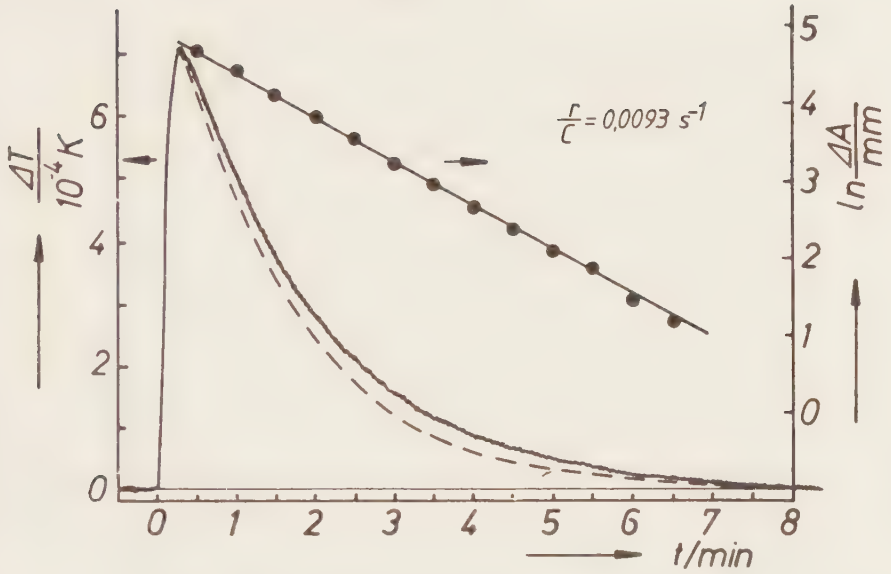


Abb.19: Ni/CO bei 273 K.
Kalorimeterkurve (ausgezogene Kurve).
Newtonsche Abkühlkurve (gestrichelte Kurve).

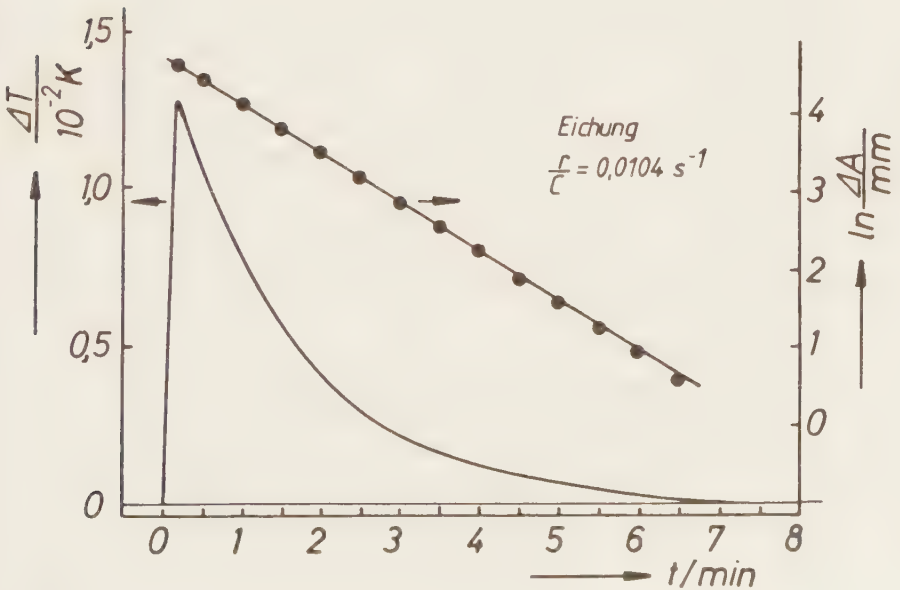


Abb.20: Kalorimeterkurve bei der Impulseichung.

(Abb.20) und bei der Adsorption (Abb.19) dieselbe Steigung, d.h. denselben r/C -Wert besitzen, im Beispiel $r/C = 0,0104 \text{ s}^{-1}$ (Kap.5.5.).

Der aus Abb.19 ermittelte Wert ergibt sich jedoch zu $r/C = 0,0093 \text{ s}^{-1}$.

Legt man nun der Temperaturmeßkurve zunächst Gl./19/ mit /20/ zugrunde, d.h. berücksichtigt man keinen Folgeprozeß, so ergibt sich aus der Lage des Maximums in Abb.19 mit $k_f = 0,2 \text{ s}^{-1}$ (Kap.7.1.1.) die Adsorptionswärme q zu 109 kJ/mol .

Mit dem aus der Impulseichung gefundenen r/C - und C -Wert müßte Gl./19/ mit /20/ den gesamten Temperaturverlauf beschreiben (gestrichelt eingezeichnete Kurve in Abb.19). Man erkennt aber, daß die Temperatur im Experiment langsamer abfällt, daß also offensichtlich nach der schnellen Adsorption noch ein wärmeproduzierender langsamer Prozeß stattfindet (exotherme Folgereaktion).

Mit Hilfe von Gl./18/ mit /20/ läßt sich nach dem in Kap.5.5. beschriebenen Verfahren der tatsächlich gefundene Temperaturverlauf approximieren, wenn unter Beibehaltung von $k_f = 0,20 \text{ s}^{-1}$, für $k_2 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, für $q_1 = 100,6 \text{ kJ/mol}$ und für $q_2 = 117,3 \text{ kJ/mol}$ gewählt werden.

Der Wert für die Endadsorptionswärme q_2 wurde durch Ausplanimetrieren der Fläche unter der Meßkurve und Einsetzen in Gl./22/ bestätigt.

Die Adsorptionswärme q_1 des Precursors und q_2 des Endzustandes, die aus diesem Auswertverfahren für jede Gaszugabe erhalten werden, sind in Abb.21 gegen die Belegung N aufgetragen.

Da aufgedampfte Filme sich in ihrer mikroskopischen Oberfläche etwas unterscheiden - das erkennt man z.B., wenn bei gegebenem Gleichgewichtsdruck sich die adsorbierte Menge unterscheidet (16) - ist es notwendig, beim Vergleich zweier Messungen sich auf monomolekulare Belegung zu beziehen. Da in dem System Ni/CO kein markantes Widerstandsmaximum, wie z.B. im System Ni/H_2 ,

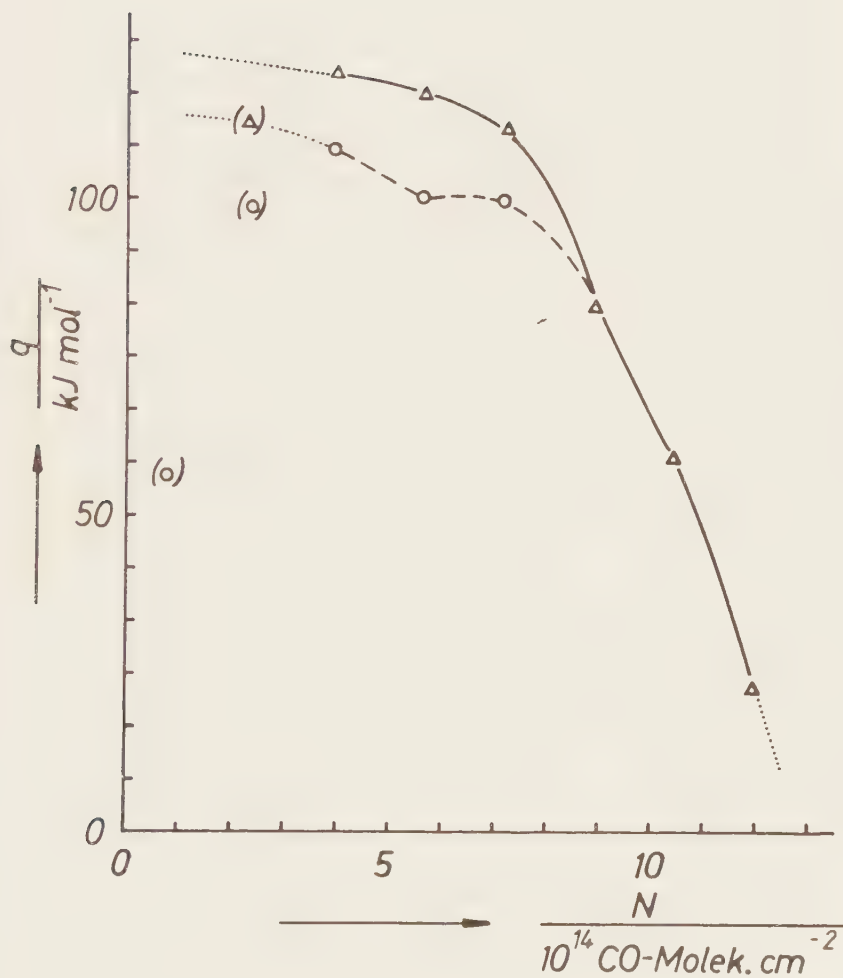


Abb.21: Ni/CO bei 273 K.

Adsorptionswärme als Funktion der Belegung.

existiert (Kap.7.1.1.), wird in diesem Fall die monomolekulare Belegung dort angenommen, wo die Adsorptionswärme auf Null abfällt: $\theta_{CO} = N_{CO}/N_{COmax}$

Abb.22 zeigt zwei Messungen an zwei unterschiedlichen Filmen. Bei den ersten Gaszugaben liegen die ermittelten Sorptionswärmen zu niedrig. Das liegt daran, daß ein nicht zu bestimmender Anteil an Kohlenmonoxid an den hoch ausgeheizten Glaswänden - trotz vorherigen Spülens bei geschlossenem Ventil VO_3 zur Meßzelle hin - adsorbiert wird. Diese Beobachtungen machten auch Schroll (6) und Colb (8). Im Gegensatz dazu ist bei Wasserstoffzugaben dieser Effekt nach vorherigem Spülen fast nicht zu beobachten.

Aus den Messungen am gleichen System von Schroll (6), der kleine Gaszugaben machte und dadurch den vorher besprochenen Effekt bei kleineren Belegungen überwand, und aus den an Einkristallen bestimmten isothermen Adsorptionswärmen (18) (19) (20) weiß man, daß die Adsorptionswärmen bei niedrigerem Bedeckungsgrad $\theta < 0,2$ zu höheren Werten hin zunehmen (gestrichelt eingezeichnete Kurven).

Die Sorptionswärme des Precursors zeigt in Abb.22 eine Schulter im ersten Bereich von $0,35 - 0,5 \theta_{CO}$. Dieses Verhalten wurde in früheren Arbeiten (16) (6) darauf zurückgeführt, daß nach der Sättigung des β_2 -Zustandes (fest bindender Adsorptionsplatz entsprechend höherer Adsorptionswärme) der β_1 -Zustand (schwächer bindender Adsorptionsplatz) besetzt wird. Bei thermischen Desorptionsspektren (17) liegt der β_2 -Peak bei $\theta = 0,4$ bei 495 K, bei höheren Belegungen, bedingt durch die zunehmende laterale Wechselwirkung, bei 460 K, und der nun zusätzlich auftretende β_1 -Peak bei 310 K.

Untersuchungen von Ertl und Mitarbeitern (18) mittels LEED an Ni (111) zeigten, daß Kohlenmonoxid bis $\theta = 0,3$ wahllos adsorbiert und erst dann eine geordnete Struktur der Moleküle zueinander aufgebaut wird, deren Einheitszelle zu höheren Belegungen hin komprimiert wird.



Abb. 22: Ni/CO bei 273 K.

Abhängigkeit der Adsorptionswärme zweier Nickelfilme von der relativen Belegung.

An diesen ersten Bereich schließt sich ein zweiter Bereich an - $0,5 < \theta_{\text{CO}} < 0,65$ -, bei dem die Adsorptionswärme einen konstanten Wert von 105 kJ/mol besitzt. Ab $\theta_{\text{CO}} = 0,7$ wird der Precursorzustand nicht mehr beobachtet, das System geht offensichtlich sofort in den Endzustand.

Im Gegensatz zur Adsorptionswärme des Precursors weist die des Endzustandes mit zunehmender Belegung keinen markanten strukturellen Kurvenverlauf auf. Die Endadsorptionswärme sinkt langsam von anfänglich ungefähr 126 kJ/mol bis auf einen Wert von 109 kJ/mol bei 70 % der Monoschicht. (Die Umlagerungsgeschwindigkeitskonstante k_2 vom Precursor in den Endzustand beträgt immer $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.) Danach fällt die Kurve schnell auf kleine Werte ab, und der CO-Partialdruck steigt in der Gasphase sprunghaft auf Werte größer $6 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ an. Die Adsorptionswärme des Endzustandes bei kleinen Belegungen stimmt mit den an Einkristallen bestimmten isotheren Adsorptionswärmen gut überein. Christmann, Schober und Ertl fanden an Ni(111)-Oberflächen (18), Taylor und Estrup an Ni(110)-Oberflächen und Madden, Küppers und Ertl an Ni(110)-Oberflächen (20) 125 kJ/mol, d.h. die Adsorption von CO auf Nickel ist flächenspezifisch. Tracy (21) findet, daß die Sorptionswärme von 125 kJ/mol an einer Ni(100)-Oberfläche von dem Bedeckungsgrad relativ unbeeinflusst ist; erst bei 70 % der Monoschicht fällt die isostere Wärme rasch ab.

7.2. System Ni/CO bei 291 K Meßergebnisse und Diskussion

7.2.1. Differentielle Adsorptionswärme

Abb.23 zeigt den Verlauf der Adsorptionswärme mit der Belegung bei Raumtemperatur. Er ist sehr ähnlich dem bei 273 K am selben System gefundenen. Der exotherme Folgereaktionsprozeß und die Adsorptionswärmen sind anscheinend in dem betrachteten Temperaturbereich unabhängig von der Temperatur.

Daß in Abb.23 die Zahl der sorbierten CO-Moleküle bei Vollbelegung größer ist als in Abb.21, ist auf die unterschiedliche Filmrauhigkeit zurückzuführen. Die Temperaturabhängigkeit der Belegung ist zwischen 273 K und 291 K vernachlässigbar klein. Die weitgehende Übereinstimmung der Kurvenverläufe weist darauf hin, daß auch die bei den beiden Temperaturen ablaufenden Prozesse identisch sind.

7.2.2. Widerstandsmessung

Analog zu den differentiellen Adsorptionswärmen zeigt auch die Widerstandsänderung bei 291 K in Abb.24 keine großen Unterschiede zur Meßtemperatur von 273 K. Gleiches gilt auch für 295 K.

Das heißt, daß auch die widerstandsändernden Oberflächenprozesse trotz höherer Temperatur gleich sind.

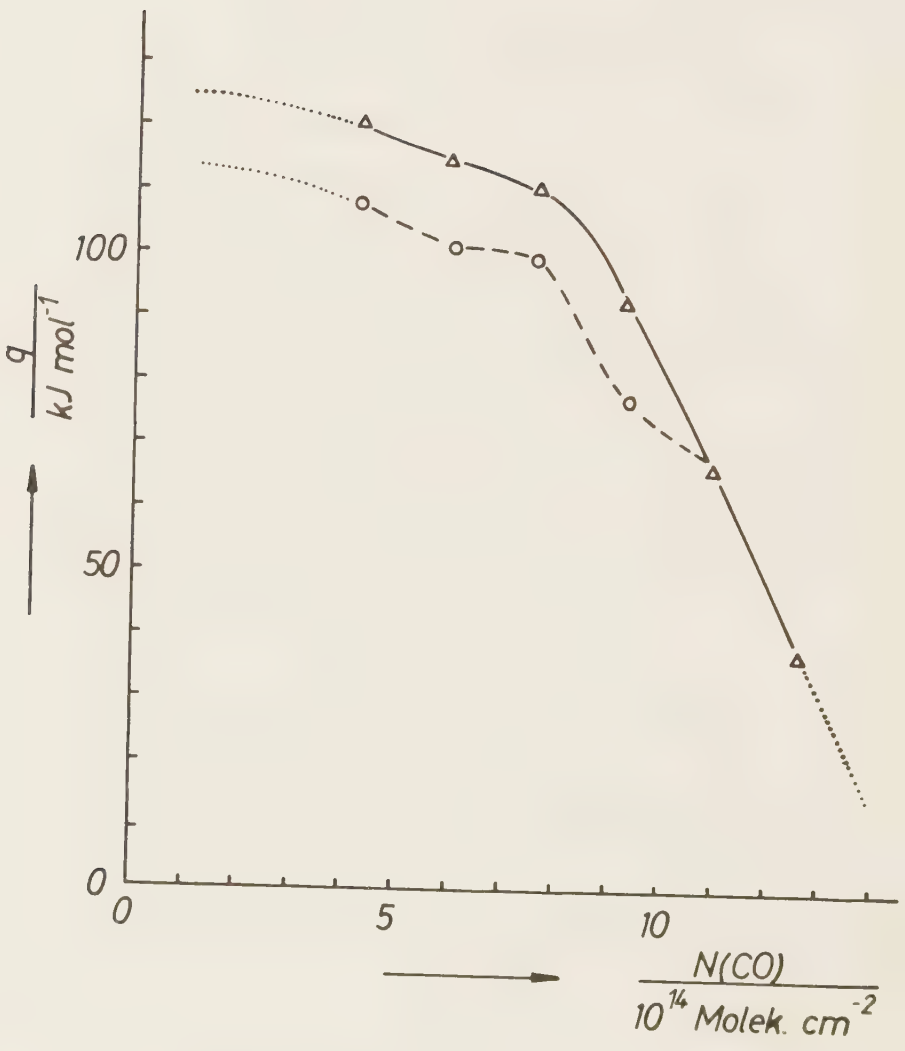


Abb.23: Ni/CO bei 291 K.

Adsorptionswärme als Funktion der Belegung.

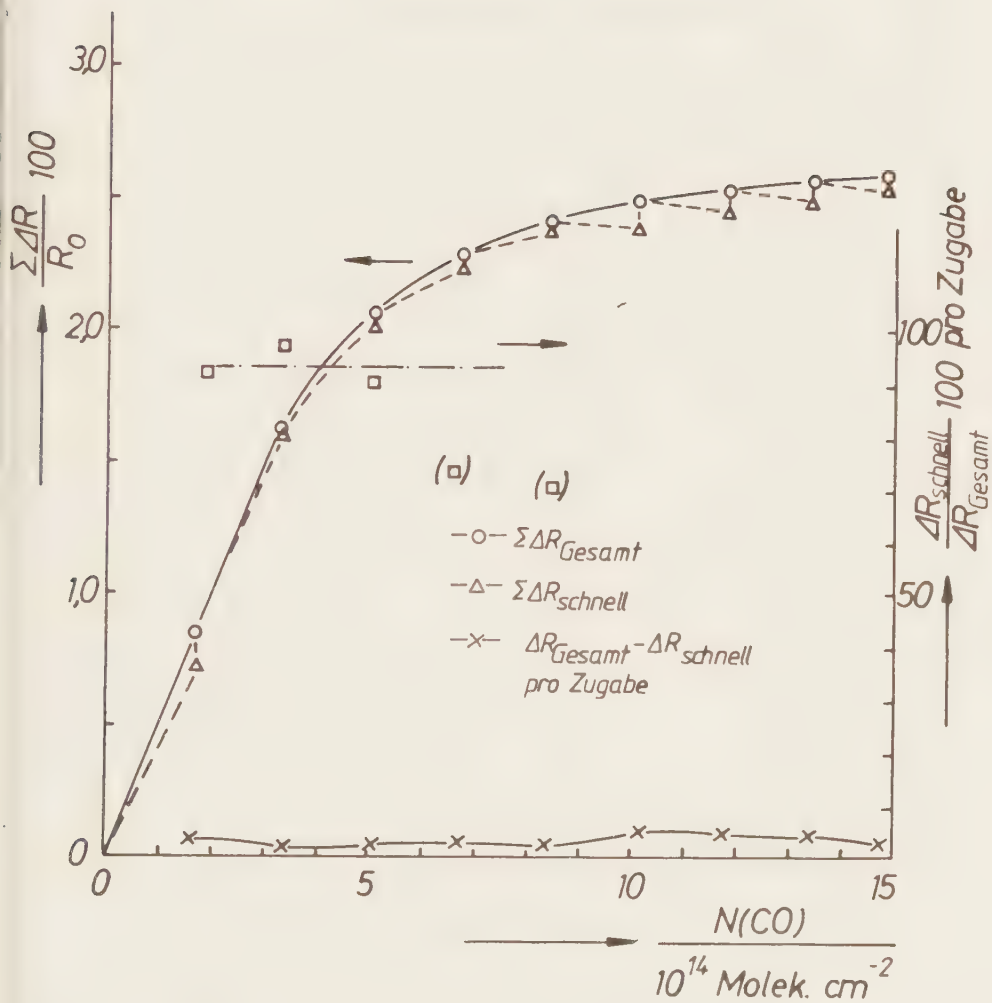


Abb.24: Ni/CO bei 291 K.

Widerstandsänderung als Funktion der
Belegung.

7.3. System Ni/H₂ mit präadsorbiertem Kohlenmonoxid
bei 273 K
Meßergebnisse und Diskussion

7.3.1. Differentielle Adsorptionswärme

Eine Kohlenmonoxidvorbelegung bei 273 K erhöht die bei der nachfolgenden Adsorption des Wasserstoffes freiwerdende Wärme beträchtlich. Schon eine geringe CO-Vorbelegung ($\Theta = 0,03$) läßt die gegenüber der ersten Wasserstoffzugabe an reinem Ni gefundene Endadsorptionswärme von 83,8 kJ/mol um 11 kJ/mol ansteigen. Das zeigt Abb.25. Die Abszisse Θ_{total} wird berechnet als $(N_{\text{CO}} + N_{\text{H}_2}) / (N_{\text{CO}} + N_{\text{H}_2})_{\text{max}}$, d.h. CO und Wasserstoff werden zusammen berücksichtigt.

Sowohl Bröcker (10) als auch Schroll (6) beobachteten diesen Effekt der Adsorptionswärmeerhöhung von Wasserstoff auf mit CO vorbelegten Ni-Filmen. Im Gegensatz dazu findet Gravelle (23) mit Hilfe eines Wärmefluß-Mikrokalorimeters keine Vergrößerung der Adsorptionswärme von Wasserstoff. Seiner Meinung nach verkleinert CO-Adsorption nur die effektive Oberfläche für nachfolgende Wasserstoffadsorption.

Abb.25 zeigt weiterhin, daß im Gegensatz zu dem Befund am reinen System Ni/H₂ bei 273 K (dünn eingezeichnete Kurven) weder bei der ersten noch bei den weiteren Wasserstoffzugaben das Auftreten eines Zwischenzustandes beobachtet wird, d.h. der r/C-Wert für die Eichkurve (Abb.26) und die Meßkurve (Abb.27) stimmen sehr gut überein (Kap.5.5.).

Analoge Verhältnisse liegen vor, wenn die CO-Vorbelegung 33 % einer Monoschicht beträgt (Abb.25).

Die für CO gemessenen Wärmen entsprechen in ihrer Größe und ihrem Verlauf genau den in Kap.7.1.2. besprochenen Ergebnissen für niedrige Belegungen mit CO am reinen System. Die Aufnahmekapazität der Filme (CO+H₂)

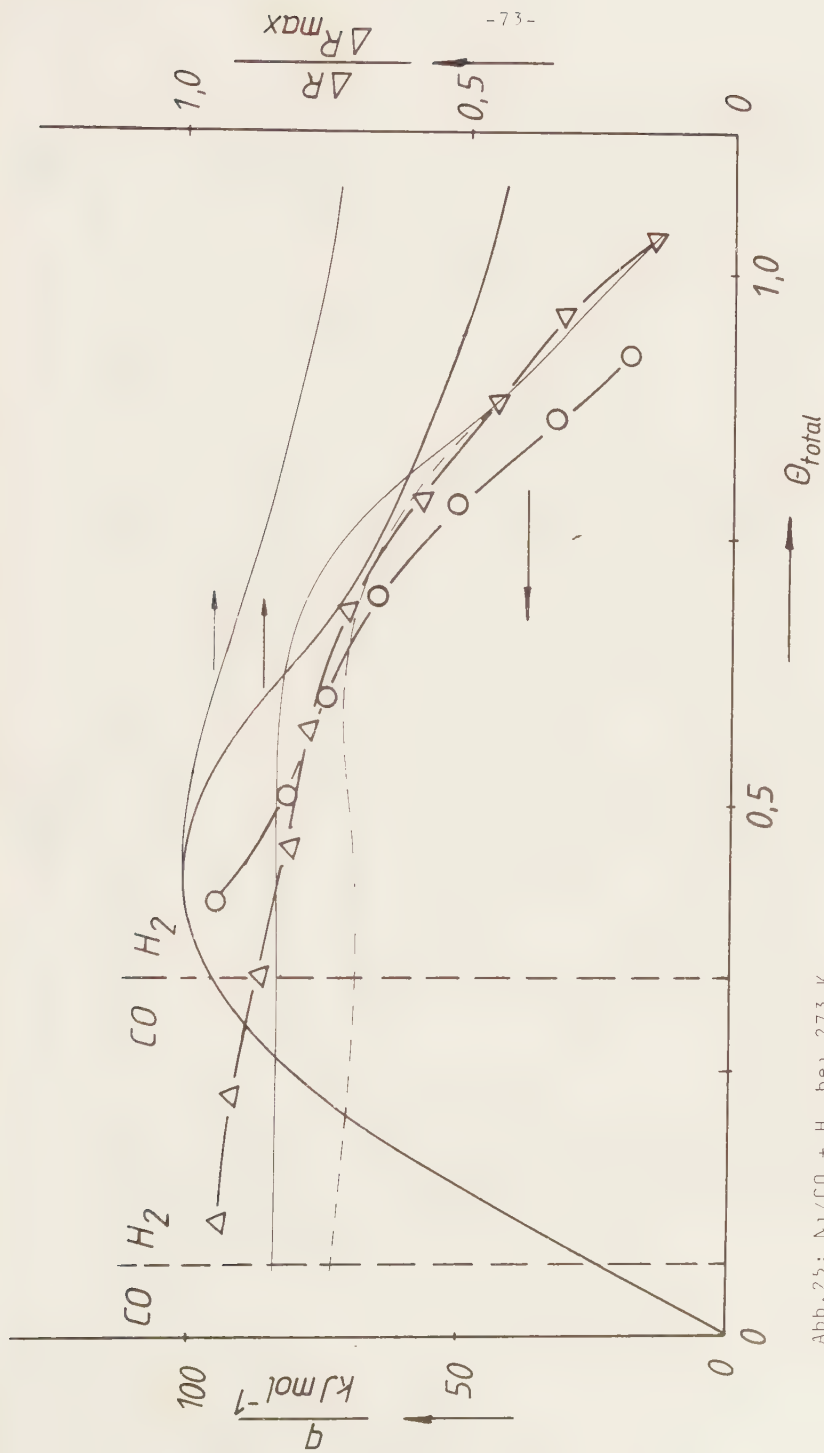


Abb. 25: $N_1/\text{CO} + \text{H}_2$ bei 273 K.

Belegungsabhängigkeit der Adsorptionswärme und des relativen Widerstandes bei der Adsorption an zwei Nickelfilmen, die 3 % (Δ) und 33 % (O) Kohlenmonoxidvorbelegung tragen; dünn eingezeichnete Kurven entsprechen dem Verlauf am reinen Nickelfilm.

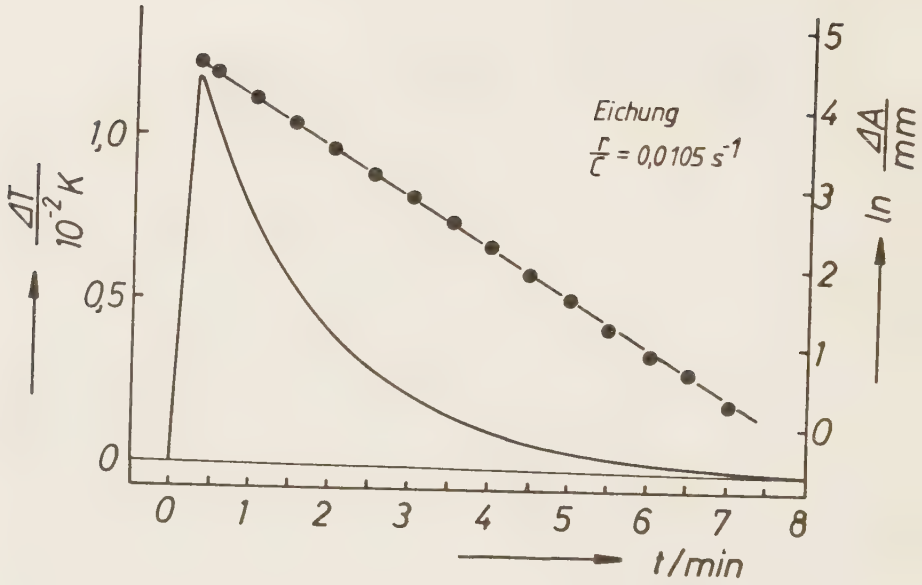


Abb.26: Kalorimeterkurve bei der Impulseichung.

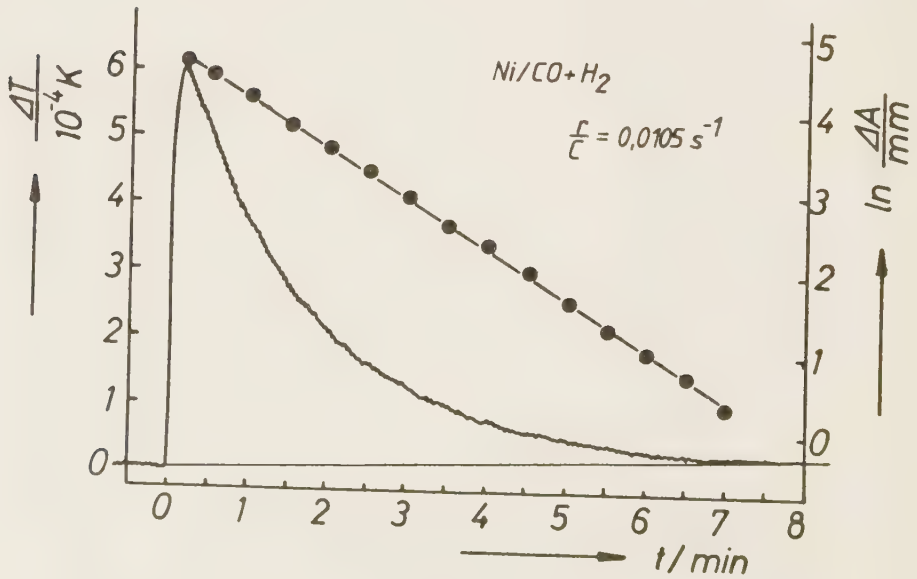


Abb.27: Ni/CO + H₂ bei 273 K.
 Kalorimeterkurve.

scheint unabhängig von der Vorbelegung mit CO bei etwa $11 \cdot 10^{14}$ Molekülen/cm² zu liegen.

Was könnten die Ursachen eines solchen offensichtlichen Einflusses von präadsorbiertem CO auf die Wasserstoffadsorption sein?

Es wäre einerseits denkbar, daß das CO, mit dem der Ni-Film vorbelegt ist, die Eigenschaften der noch freien Oberfläche so verändert, daß für die nachfolgende Wasserstoffadsorption andere Bindungsverhältnisse vorliegen als an einer CO-freien Ni-Oberfläche. Dies wäre eine indirekte Wechselwirkung der adsorbierten Gase über das Metall, also eine induzierte Heterogenität. Es könnte andererseits aber auch eine direkte Wechselwirkung zwischen CO auf der Oberfläche und dem zugegebenen Wasserstoff stattfinden. Hinweise auf Ausbildung von Oberflächenkomplexen wurden bislang nicht gefunden. Für eine indirekte Wechselwirkung spricht die Tatsache, daß die am reinen System bei 273 K gefundene exotherme Folgereaktion, - das könnte einer Wanderung der primär auf energetisch ungünstigen Adsorptionsplätzen adsorbierten Wasserstoffatome zu energetisch günstigen Adsorptionsplätzen entsprechen -, nicht mehr beobachtet wird. Das System geht entweder sehr schnell in den Endzustand, so daß dieser Prozeß kalorimetrisch nicht mehr verfolgt werden kann, oder bleibt in dem primär adsorbierten Zustand. Die beiden Sorptionszustände müßten sich jedoch von denen am mit CO unvorbelegten Film energetisch unterscheiden.

Bei Vollbelegung des Ni-Filmes mit CO findet keine Adsorption von Wasserstoff mehr statt. Weder die Widerstands- noch die Temperaturaufzeichnung zeigt einen Effekt. Diese Tatsache und daß die Aufnahmekapazität der Filme unabhängig von der CO-Vorbelegung ist, sprechen dafür, daß CO und Wasserstoff um die gleichen Adsorptionsplätze konkurrieren. Zu diesem Ergebnis kommt auch Gravelle (23).

Bei allen Messungen wurde keine Verdrängung von CO in

die Gasphase durch Wasserstoff festgestellt. Das ist in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen (25).

7.3.2. Widerstandsmessung

Für die zwei mit unterschiedlichen Mengen an CO vorbelegten Ni-Filme liegt bei nachfolgender Wasserstoffadsorption das Maximum des Endwiderstandes an der gleichen Stelle (dick eingezeichnete Kurve in Abb.25). Das ist wieder ein Hinweis auf die Vermutung im Kap.7.3.1., daß CO und Wasserstoff um die gleichen Adsorptionsplätze konkurrieren.

Um die Ergebnisse der beiden Messungen direkt miteinander vergleichen zu können, ist die Endwiderstandsänderung auf die maximale Widerstandsänderung bezogen. Nach dem Widerstandsmaximum ist ein steilerer Widerstandsabfall zu beobachten als bei einer Wasserstoffadsorption an einem unvorbelegten Film (dünn eingezeichnete Kurve in Abb.25). In Übereinstimmung mit Schroll (6) sind die zwei Kurven nicht durch Parallelverschiebung ineinander überzuführen, was Bröcker (10) (24) gefunden hat.

Aus dem Vergleich der langsamen mit der schnellen Widerstandsaufzeichnung ist zu erkennen, daß nach dem Anströmen und der Adsorption des Wasserstoffes ($t \sim 8$ s Kap.5.4.) keine langsame Widerstandsänderung, d.h. kein widerstandsändernder Oberflächenprozeß, zu beobachten ist.

Für die CO-Adsorption liegen die Verhältnisse wie beim reinen System vor (Kap.7.1.1.).

7.4. System Ni/CO mit präadsorbiertem Wasserstoff
bei 273 K
Meßergebnisse und Diskussion

7.4.1. Total- und Partialdruckmessungen

Beim Übergang von Wasserstoffadsorption auf mit CO vorbelegten Ni-Filmen zu Kohlenmonoxid-Adsorption auf mit Wasserstoff vorbelegten Filmen wird die Angelegenheit noch komplizierter.

Verfolgt man mit Hilfe des Topatrongerätes den Partialdruck von Wasserstoff und Kohlenmonoxid (Kap.4.3.3.) bei einer folgenden Kohlenmonoxid-Adsorption an einem mit $6 \cdot 10^{14}$ Molekülen Wasserstoff pro cm^2 vorbelegten Film ($\theta = 0,46$), so stellt man den in Abb.28 gefundenen Druckverlauf fest. Man sieht, daß bei den ersten Kohlenmonoxid-Zugaben ($1,41 \cdot 10^{14}$ CO Moleküle pro cm^2 pro Zugabe) der Wasserstoff-Partialdruck sehr niedrig und der Gesamtdruck fast konstant bleibt (Abb.28, strichpunktierte Linie). Das heißt, daß CO neben dem Wasserstoff adsorbiert wird.

Die leichte Gesamtdruckzunahme ist auf Helium zurückzuführen, das in die Ampullen diffundiert. Bei weiterer CO-Belegung beginnt der Wasserstoffpartialdruck anzusteigen (Abb.28, ausgezogene Linie). Das bedeutet, daß CO den Wasserstoff von der Filmoberfläche in die Gasphase verdrängt. Erst bei Überschreitung der für die CO-Adsorption am reinen Nickel gefundenen Monoschichtbelegung steigt der CO-Partialdruck sprunghaft an (Abb.28, gestrichelte Linie). Zur gleichen Zeit nimmt der Wasserstoffpartialdruck etwas ab, obwohl während des Versuchs kein Gas abgepumpt wurde. Nach der Gasanalyse sieht es also so aus, als ob CO gleiche Adsorptionsplätze beansprucht wie der Wasserstoff, daß er ihn aufgrund der höheren Bindungsstärke zum Metall hin, die sich in der größeren Adsorptionswärme von CO äußert, von diesen in die Gasphase verdrängt. Die CO-

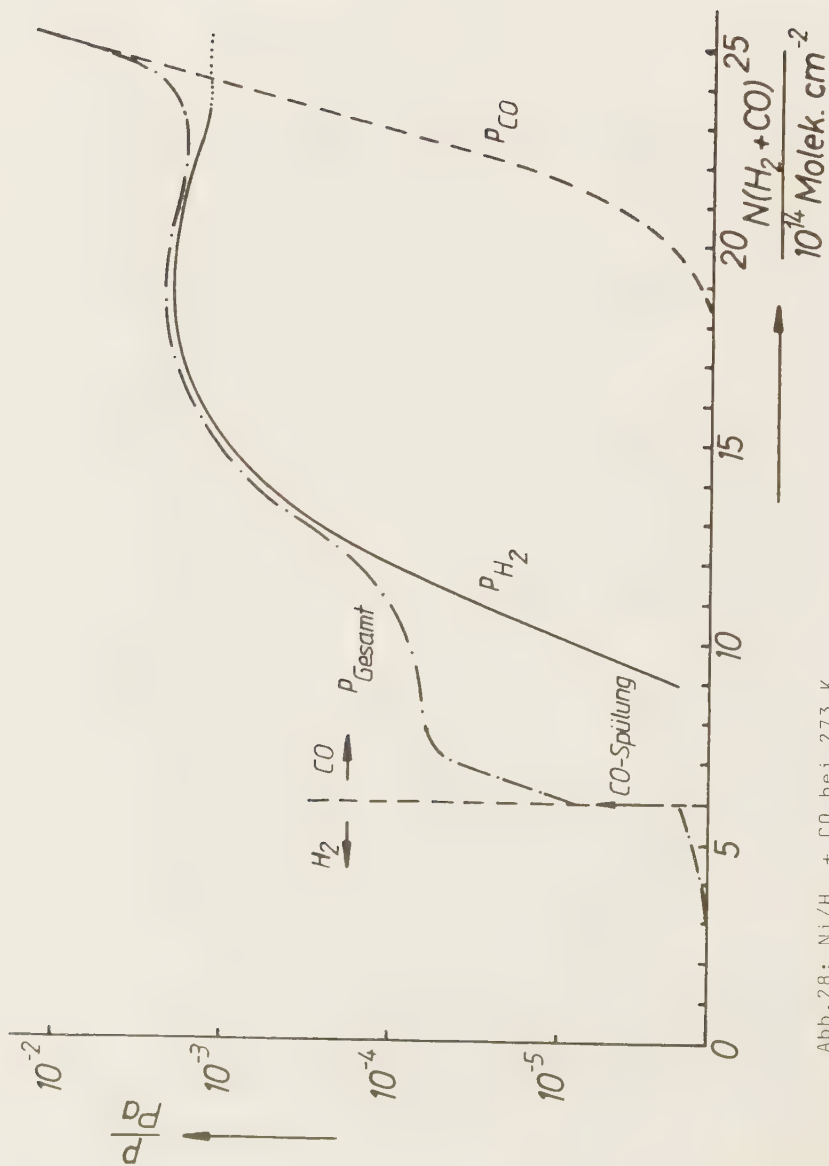


Abb. 28: $Ni/H_2 + CO$ bei 273 K.

Analyse der Gasphase während CO-Adsorption auf einen Nickelfilm, der mit 46 % Wasserstoff vorbelegt ist.

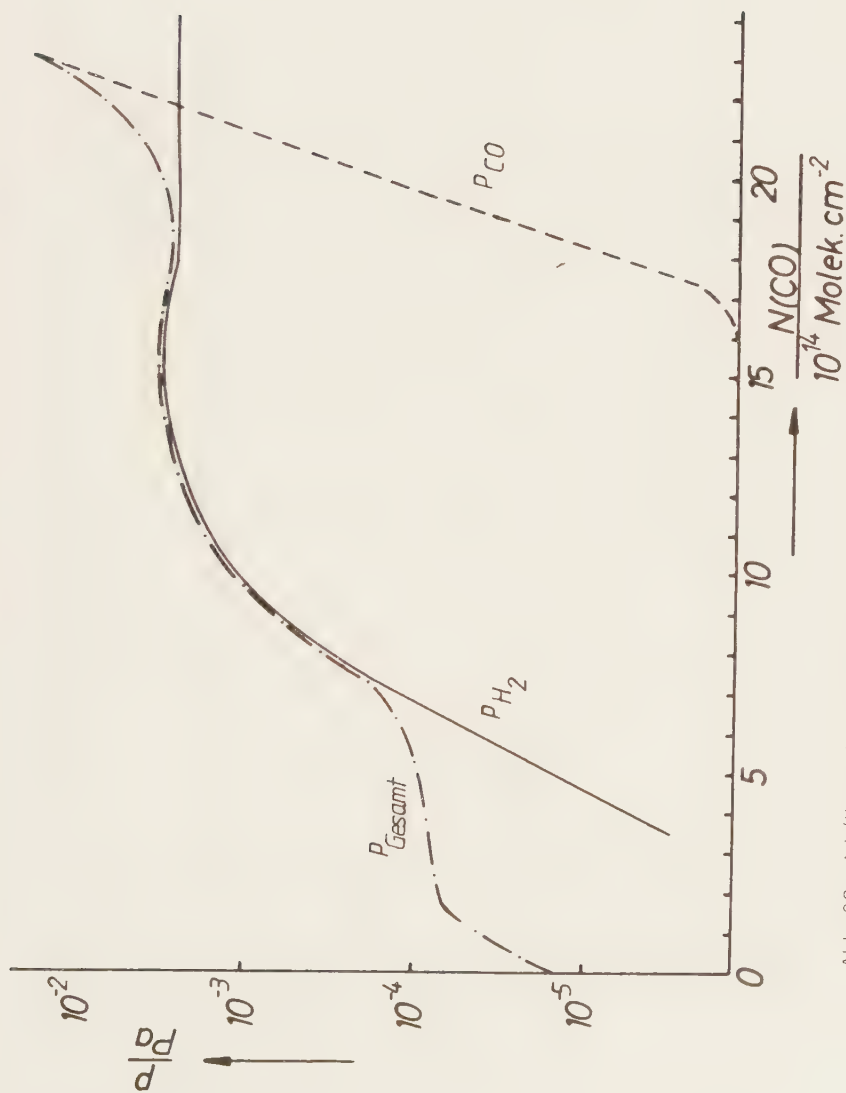


Abb. 29: Ni/H₂ + CO bei 273 K.

Analyse der Gasphase während CO-Adsorption auf einen Nickelfilm, der mit 68 % Wasserstoff vorbelegt ist.

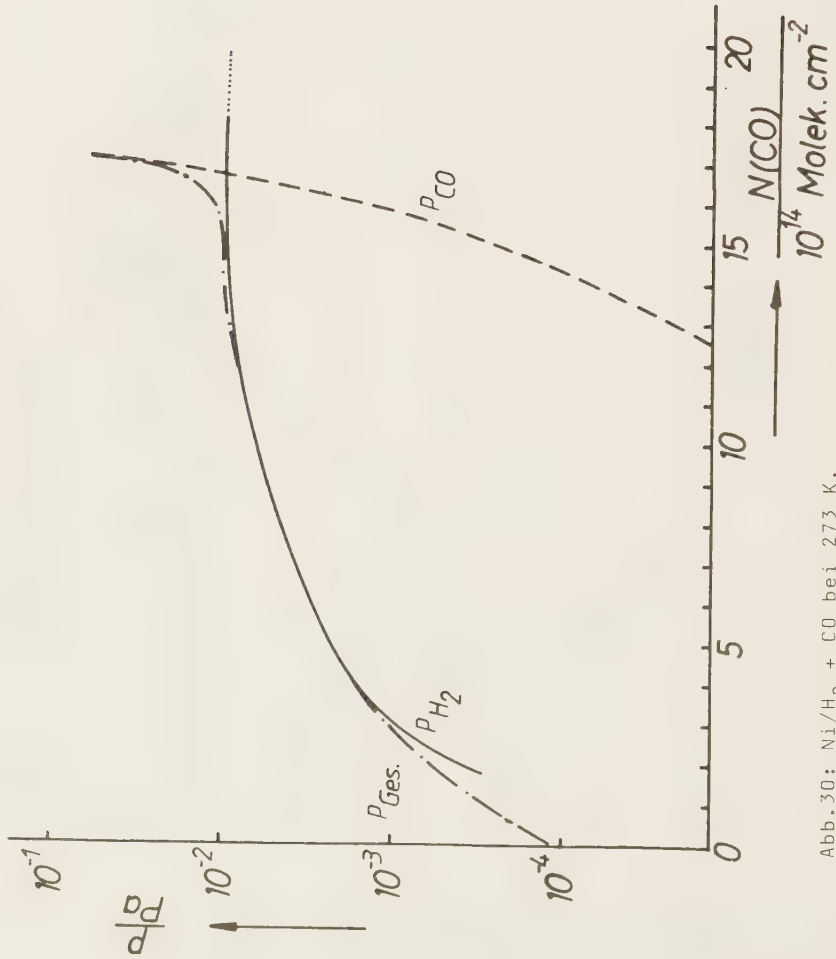


Abb. 30: Ni/H₂ + CO bei 273 K.

Analyse der Gasphase während CO-Adsorption auf einen Nickelfilm, der mit 100 % Wasserstoff vorbelegt ist.

Aufnahmekapazität ist wie die am reinen, also unvorbelegten Film.

Berechnet man jedoch die maximal vom Kohlenmonoxid in die Gasphase verdrängte Wasserstoffmenge, bezogen auf die insgesamt präadsorbierte, so sind dies nur 12,5 %, d.h. der größte Teil an Wasserstoff bleibt auf dem Film. Die bei Annäherung an die monomolekulare CO-Belegung einsetzende Wasserstoffreadsorption wurde auch von Schroll (25) beobachtet. In welcher Form dieser Wasserstoff gebunden ist, konnte nicht geklärt werden. Möglicherweise besteht eine gewisse Wechselwirkung zwischen chemisorbiertem CO und verdrängtem Wasserstoff, die allerdings unter den gegebenen Bedingungen nicht den Charakter einer chemischen Bindung annimmt.

Ähnliche Verhältnisse der Gasanalyse liegen bei einer zweiten Meßreihe vor, bei der der Film mit $8,8 \cdot 10^{14}$ Molekülen Wasserstoff pro cm^2 vorbelegt ist ($\theta = 0,68$; Abb.29). Die maximal verdrängte Wasserstoffmenge beträgt hier 15,8 %.

In der dritten Meßreihe wurde der Nickelfilm mit Wasserstoff voll belegt ($\theta = 1$; Abb.30). Hier stellt man fest, daß schon nach der ersten CO-Zugabe ($1,77 \cdot 10^{14}$ Moleküle CO pro cm^2) eine merkliche Wasserstoffpartialdruckzunahme zu erkennen ist.

Die maximal verdrängte Wasserstoffmenge beträgt 30 %. Eine Readsorption ist nicht mehr festzustellen.

7.4.2. Differentielle Adsorptionswärme

Der zur zweiten Meßreihe (Kap.7.4.1. und Abb.29) gehörende Verlauf der differentiellen Adsorptionswärme wird in Abb.31 gezeigt.

Der Ni-Film ist mit $8,82 \cdot 10^{14}$ Wasserstoffmolekülen pro cm^2 geometrischer Oberfläche vorbelegt, das entspricht 68 % der Monoschicht.

Die bei der Vorbelegung gemessenen Effekte, ΔR und q ,

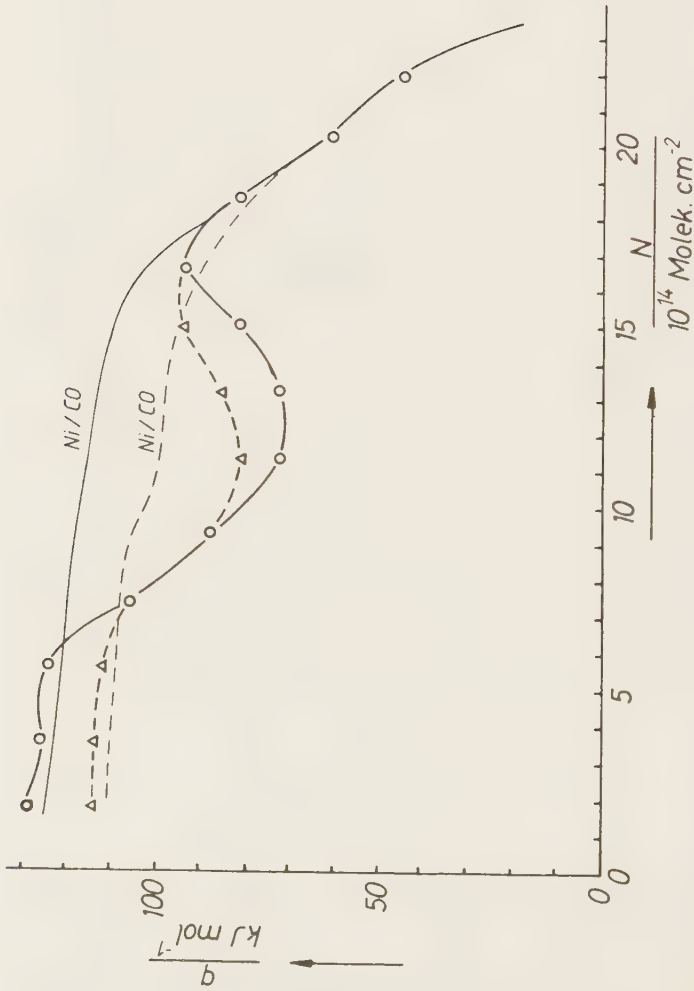


Abb. 31: $\text{Ni/H}_2 + \text{CO}$ bei 273 K.

Adsorptionswärme bei der CO-Sorption auf einen Nickelfilm, der mit 68 % Wasserstoff vorbelagt ist, als Funktion der Belegung; dünn eingezeichnete Kurven entsprechen dem Verlauf am reinen Nickelfilm.

entsprechen vollständig denen, die schon bei reiner Wasserstoffadsorption gemessen wurden (5). Die Adsorptionswärmen der ersten Kohlenmonoxidzugaben sind um 4,2 kJ/mol höher als am reinen Film. Möglicherweise ist dies auf die im Kap.7.3.1. beschriebene, nun abgeschwächte, indirekte Wechselwirkung von bereits adsorbiertem Wasserstoff mit CO zurückzuführen. Der Zwischenzustand wird gesehen; es findet eine exotherme Folgereaktion statt. Mit zunehmender CO-Belegung nimmt die Adsorptionswärme des Endzustandes dann allerdings rasch ab, und der Zwischenzustand wird nicht mehr beobachtet. Dieser im Gegensatz zur ausschließlichen CO-Adsorption veränderte Verlauf der Adsorptionswärme ist darauf zurückzuführen, daß der adsorbierte Wasserstoff aus fest gebundenen Plätzen (β_2 -ähnliche Adsorptionsplätze) auf schwächer bindende Plätze (β_1 -ähnliche Adsorptionsplätze) verdrängt wird, wie auch Desorptionsexperimente vermuten lassen (26) (27) (28).

Bei weiterer CO-Zugabe wird eine merkliche Wasserstoffdruckzunahme in der Gasphase mit Hilfe des Massenspektrometers festgestellt (Abb.32 und Abb.29).

In Abb.32 sind nur noch die Endadsorptionswärmen von Ni_{rein}/CO und Ni/H_2+CO aufgetragen. Hier ist die Abszisse θ_{CO} berechnet als $N(CO) / N(CO)_{max}$, d.h. sie stellt nur die CO-Verteilung dar.

Weiterhin ist die prozentuale Wasserstoffverdrängung bezogen auf die erwartete monomolekulare Wasserstoffbelegung (hier: $13 \cdot 10^{14}$ H_2 -Moleküle pro cm^2) eingezeichnet. Verbunden mit dieser Wasserstoffzunahme in der Gasphase weist der Verlauf der Kalorimeterkurve auf einen endothermen Folgereaktionsprozeß hin. Das zeigt sich darin, daß die gemessene ausgezogene Kurve der Abb.33 schneller abfällt als die gestrichelt eingezeichnete Newtonsche Abkühlungskurve. (Im Beispiel handelt es sich um die achte CO-Zugabe; der Film ist bereits mit $14 \cdot 10^{14}$ CO-Molekülen pro cm^2 belegt.) Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, daß Energie zum einen benötigt wird, um

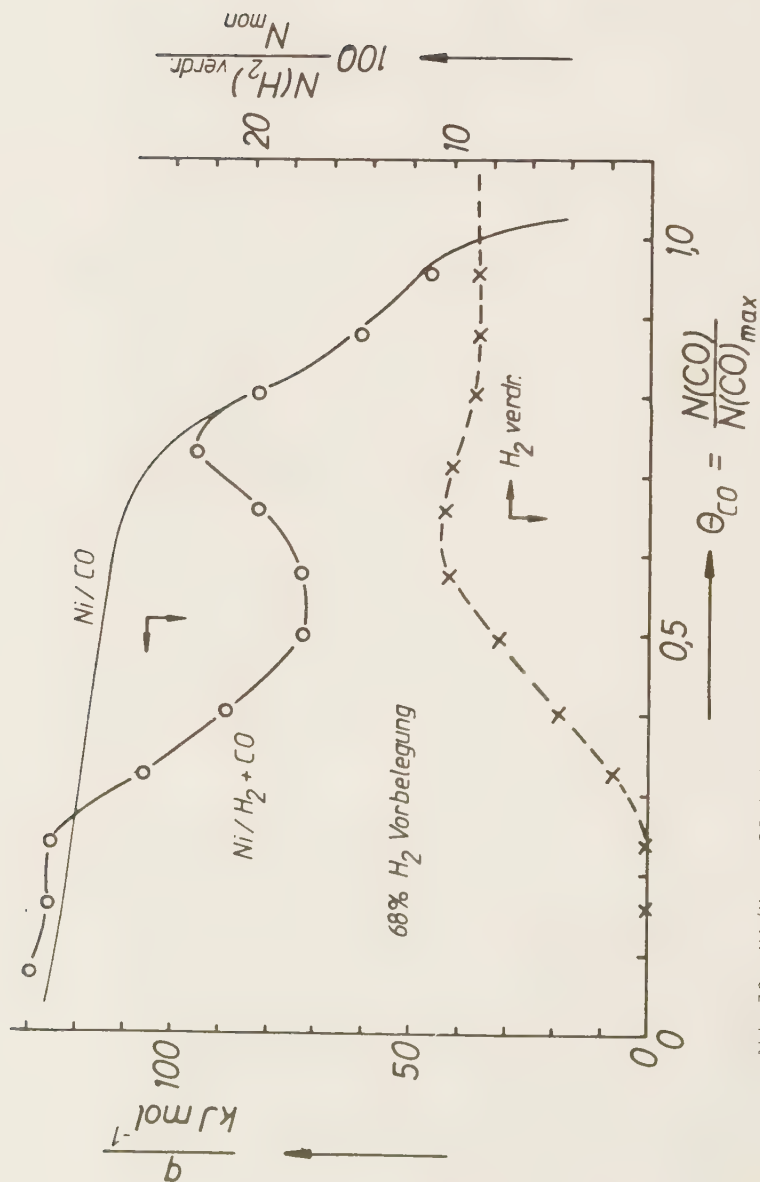


Abb. 32: $Ni/H_2 + CO$ bei 273 K.

Endadsorptionswärme bei der CO-Sorption auf einen Nickelfilm, der mit 68 % Wasserstoff vorbelegt ist (Kreise), und der prozentuale, auf die Monoschicht bezogene, in die Gasphase verdrängte Wasserstoff (Kreuze), als Funktion der Belegung; dünn eingezeichnete Kurve entspricht der Endadsorptionswärme von CO am reinen Film.

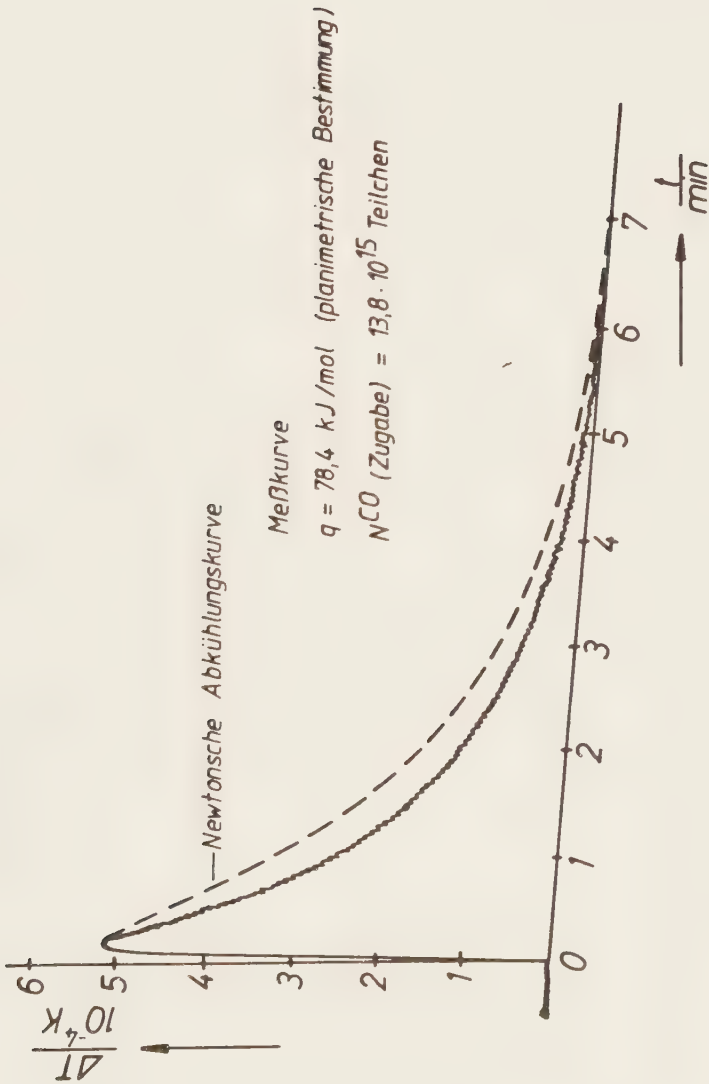


Abb. 33: $\text{Ni}/\text{H}_2 + \text{CO}$ bei 273 K.

Kalorimeterkurve bei einer endothermen Folgereaktion (ausgezogene Kurve) im Vergleich zur Newtonschen Abkühlkurve (gestrichelte Kurve).

den gebundenen Wasserstoff in die Gasphase zu verdrängen und zum anderen weiterhin den Wasserstoff von β_2 - auf β_1 -Adsorptionsplätze zu verschieben. Die ohne Berücksichtigung dieser Verdrängung bzw. Desorption berechnete Endadsorptionswärme liegt ungefähr 40 kJ/mol niedriger als bei CO-Adsorption an einem reinen Nickelfilm. Die Endadsorptionswärme wurde durch Ausplanimetrieren der Temperaturmeßkurve und mit Hilfe von Gl. /22/ ermittelt (Kap.4.5.).

Im Falle dieser endothermen Folgereaktion kehrt sich in Abb.31 im Vergleich zum exothermen Prozeß Precursor und Endzustand um, d.h. die Kurve des Precursors liegt dann oberhalb der des Endzustandes.

Der endotherme Prozeß wird beobachtet (Abb.31), bis 10,5 % Wasserstoff bezogen auf die Monoschicht (Abb.32) durch Kohlenmonoxid in die Gasphase verdrängt worden ist; d.h. nur ein geringer Anteil des ursprünglich adsorbierten Wasserstoffes desorbiert, der größte Teil bleibt auf dem Film.

Wie bei der CO-Adsorption am reinen Nickel stimmt bei weiter steigender CO-Belegung die gemessene Kalorimetrikurve exakt mit der Newtonschen Abkühlungskurve überein. Die Adsorptionswärme steigt noch einmal im Gegensatz zu den Beobachtungen von Schroll (6) an, bevor sie dann rasch auf kleine Werte abfällt. In diesem Bereich findet eine Readsorption von H_2 statt, deren Stärke mit zunehmender Wasserstoffvorbelegung abnimmt (Kap. 7.4.1.).

Abb.34 zeigt den Verlauf der Adsorptionswärme bei einer Wasserstoffvorbelegung von 46 %.

Die vorher besprochenen Effekte treten bei etwas höherer CO-Belegung ein, und die endotherme Folgereaktion ist schwächer ausgeprägt. 6,1 % Wasserstoff bezogen auf die Monoschicht werden durch CO in die Gasphase verdrängt, 2,6 % davon wieder readsorbiert.

Bei dem nächsten Experiment (Abb.35) wurde der Nickelfilm mit Wasserstoff voll belegt ($N_{H_2} = 13 \cdot 10^{14}$ H_2 -Mo-

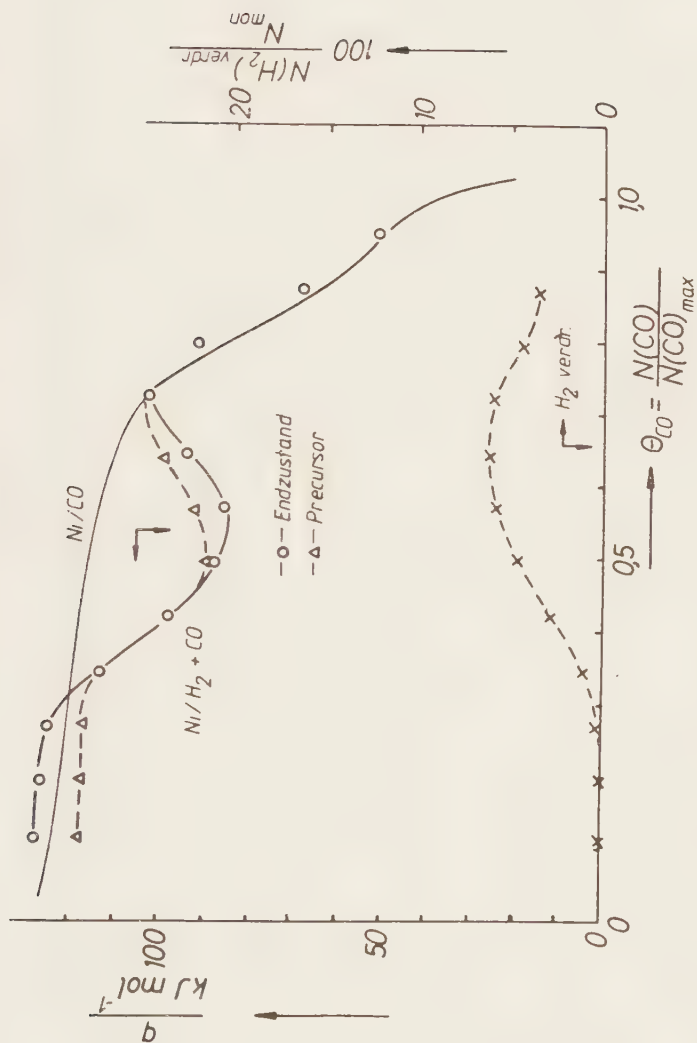


Abb. 34: $\text{Ni}/\text{H}_2 + \text{CO}$ bei 273 K.

Adsorptionswärme bei der CO-Sorption auf einen Nickelfilm, der mit 46 % Wasserstoff vorbelegt ist, und der prozentuale, auf die Monoschicht bezogene, in die Gasphase verdrängte Wasserstoff (Kreuze), als Funktion der Belegung; dünn eingezeichnete Kurve entspricht der Endadsorptionswärme von CO am reinen Film.

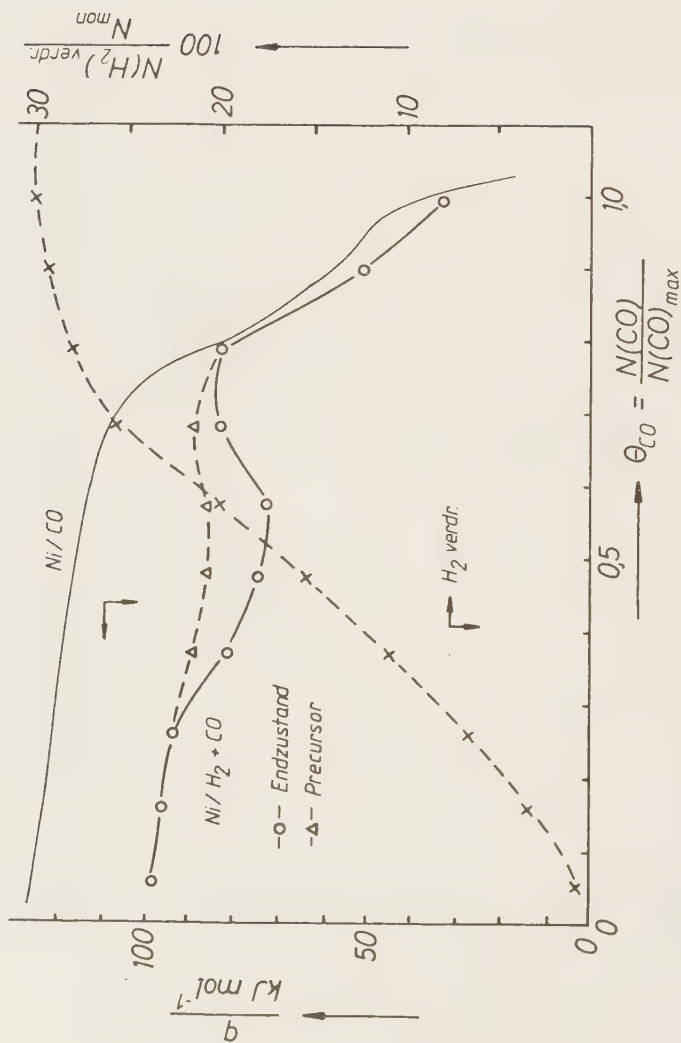


Abb. 35: $\text{Ni}/\text{H}_2 + \text{CO}$ bei 273 K .

Adsorptionswärme bei der CO-Sorption auf einen Nickelfilm, der mit 100 % Wasserstoff vorbelegt ist, und der prozentuale, auf die Monoschicht bezogene, in die Gasphase verdrängte Wasserstoff (Kreuze), als Funktion der Belegung; dünn eingezeichnete Kurve entspricht der Endadsorptionswärme von CO am reinen Film.

leküle pro cm^2). Schon bei der ersten CO-Zugabe ist eine merkliche Wasserstoffdruckzunahme in der Gasphase zu beobachten (Abb.30) und die Adsorptionswärme von Kohlenmonoxid ist mit 100 kJ/mol um 25 kJ/mol niedriger als bei einer CO-Zugabe auf einen unvorbelegten Film. Der Precursor wird von Anfang an nicht gesehen. Nach einer 7 %igen Wasserstoffverdrängung bezogen auf die monomolekulare Belegung tritt der endotherme Folgeaktionsprozeß auf, der so lange anhält, bis 28 % an Wasserstoff in die Gasphase verdrängt worden sind. Danach fällt die Adsorptionswärme schneller als am reinen Nickelfilm ab, und es werden noch 2 % Wasserstoff durch CO auf der Oberfläche ersetzt (Abb.35).

Einen zusammenfassenden Überblick über die Abhängigkeit der Endadsorptionswärme q von der Kohlenmonoxidbelegung Θ_{CO} an den mit Wasserstoff unterschiedlich vorbelegten Nickelfilmen im Vergleich zum reinen System gibt Abb. 36.

Versuche, die Temperaturmeßkurve der endothermen wie im Falle der exothermen Folgereaktion mathematisch anzufitten, schlugen fehl, da es sich dabei um sehr komplexe Vorgänge handelt und in die Gleichungen zu viele unbekannte Parameter eingehen.

Die Flächen unter den Kurven in Abb.36 sind proportional zur integralen Wärme.

Werden diese Flächen für die Systeme mit unterschiedlich präadsorbiertem H_2 von der Fläche des reinen Ni/CO-Systems abgezogen, so erhält man im Falle des Filmes A (46 % H_2 -Vorbelegung) eine Fläche von 1810 mm^2 , bei dem Film B (68 % H_2 -Vorbelegung) von 3160 mm^2 und bei dem Film C (100 % H_2 -Vorbelegung) von 5900 mm^2 . Diese Flächen sind ein relatives Maß für die Energie, die benötigt wird, um den Wasserstoff zu verdrängen. Diese ist für den Film B das 1,7 fache des Filmes A und damit fast gleich dem Verhältnis der desorbierten Wasserstoffmengen (6,2 % bzw. 10,5 %).

Dagegen findet man beim Vergleich von Film B und C,

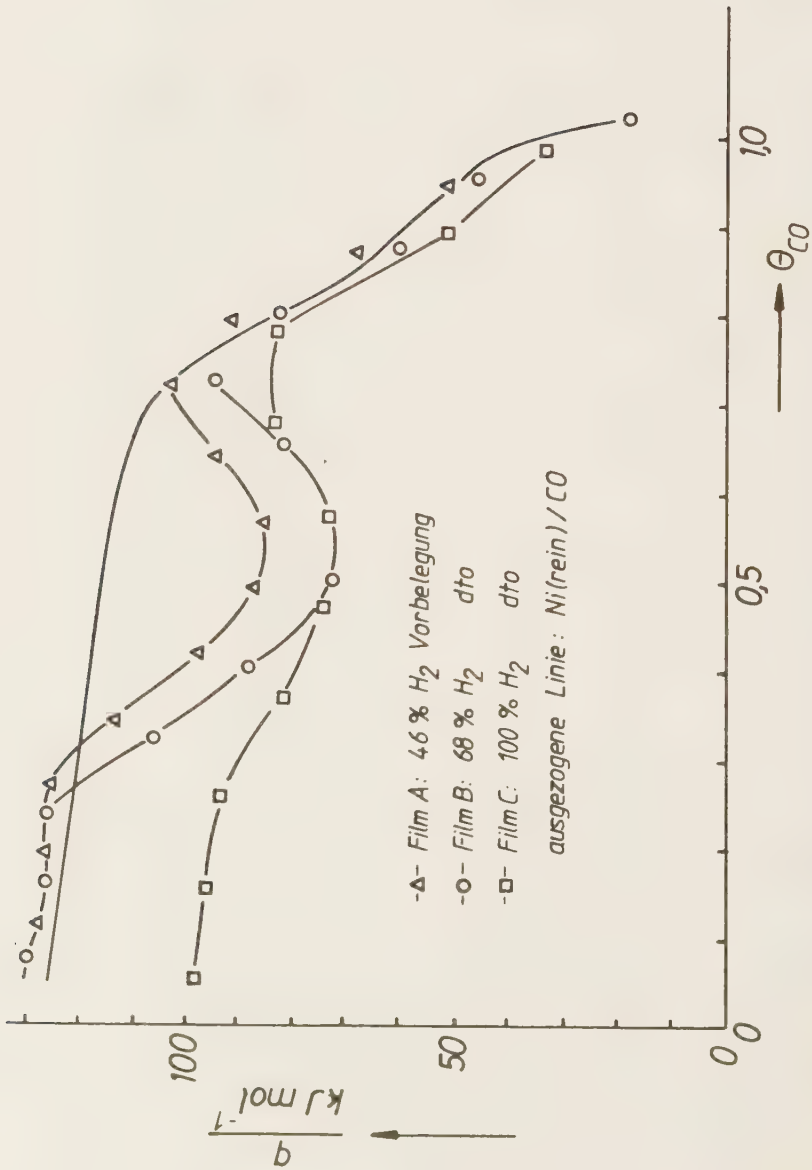


Abb. 36: Ni/H₂ + CO bei 273 K.

Endadsorptionswärmen bei der CO-Sorption auf mit 0 %, 46 %, 68 % und 100 % Wasserstoff vorbelegten Nickelfilmen als Funktion der Belegung.

daß die Flächen auf weniger als das Doppelte zunehmen, obwohl die dreifache Menge an Wasserstoff in die Gasphase verdrängt wird (10,5 % bzw. 30 %). Das ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß bei dem voll mit Wasserstoff vorbelegten Film C zum Teil schwächer gebundener β_1 -Wasserstoff vorliegt und dieser mit geringerer Energie desorbiert, wohingegen bei den beiden mit weniger Wasserstoff vorbelegten Filmen A und B hauptsächlich fest gebundener β_2 -Wasserstoff verdrängt wird.

7.4.3. Widerstandsmessung

Die zu den Abb.31, 34 und 35 gehörenden Widerstandsverläufe sind in Abb.37, 38 und 39 dargestellt.

Die Auswertung der Widerstandsmeßkurven erfolgt wieder wie in Kap.5.4. bzw. in Kap.7.1.1. ausführlich beschrieben wurde.

Bei den verschiedenen H_2 -Vorbelegungen sind die Widerstandsänderungen identisch mit vorangegangenen Messungen am Ni/ H_2 -System (5).

Die bei den nachfolgenden ersten CO-Zugaben gemessenen Endwiderstände unterscheiden sich nur wenig von denen, die mit Hilfe der schnellen Aufzeichnung erhalten werden. Ein widerstandsändernder langsamer Prozeß, wie im Falle des reinen Ni/CO bei kleiner Belegung, wird erst wieder beobachtet, wenn der meiste Wasserstoff in die Gasphase verdrängt worden ist. Der prozentuale Vergleich von $\Delta R_{\text{schnell}}$ und ΔR_{Gesamt} pro Zugabe zeigt das am deutlichsten. Bei allen drei Systemen ist im Vergleich zum unvorbelegten Ni-Film (Abb.18) bei keiner CO-Zugabe der Effekt zu beobachten, daß zuerst der Widerstand ab und dann wieder zunimmt.

Weiterhin ist ΔR_{Gesamt} bei kleiner CO-Belegung schwächer ausgeprägt als beim reinen Ni/CO-System (Abb.18) (gestrichelte Kurve in Abb.37, 38 und 39), d.h. die Kurven

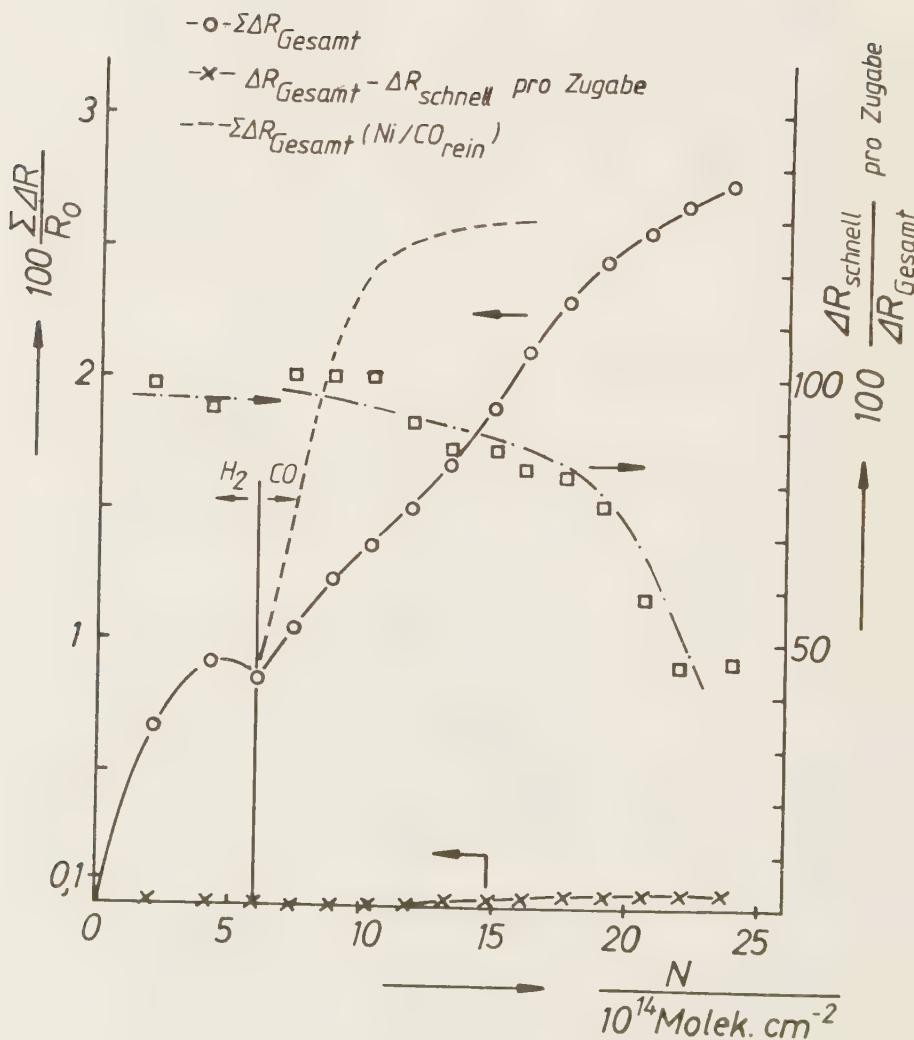


Abb. 37: Ni/H₂ + CO bei 273 K mit 46 % H₂-Vorbelegung. Widerstandsänderung als Funktion der Belegung im Vergleich zum reinen System Ni/CO.

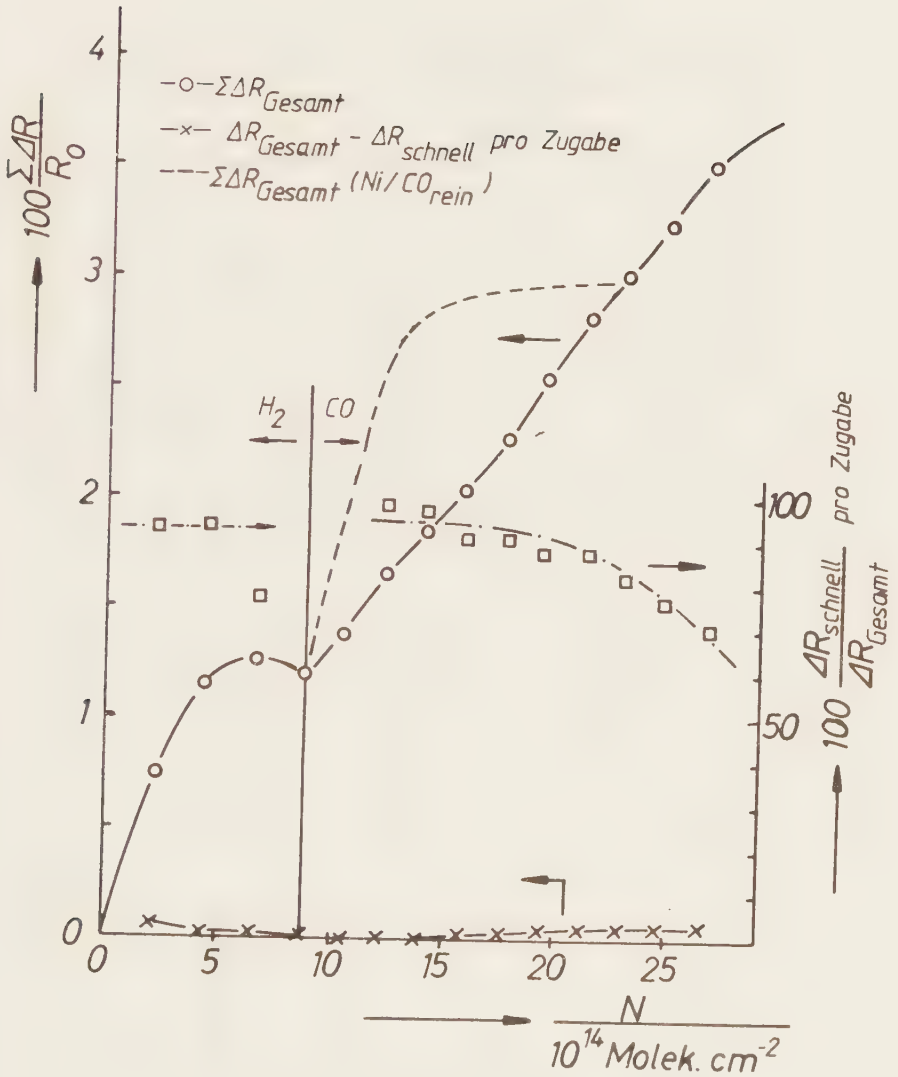


Abb. 38: Ni/H₂ + CO bei 273 K mit 68 % H₂-Vorbelegung.
Widerstandsänderung als Funktion der Belegung
im Vergleich zum reinen System Ni/CO.

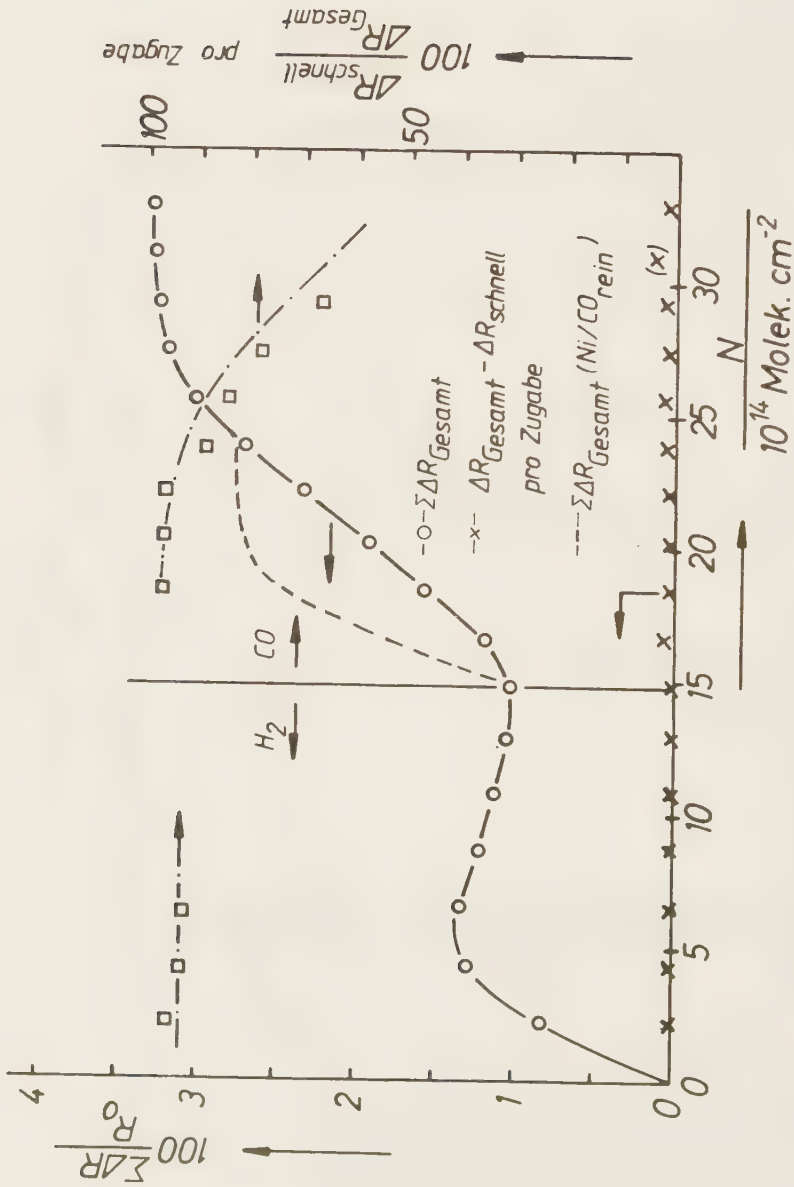


Abb. 39: $\text{Ni}/\text{H}_2 + \text{CO}$ bei 273 K mit 100 % H_2 -Vorbelegung.
Widerstandsänderung als Funktion der Belegung im Vergleich zum reinen System Ni/CO .

bei H_2 -Vorbelegung verlaufen flacher (Abb.37, 38 und 39; ausgezogene Kurven). Nach Schroll (6) handelt es sich bei kleiner H_2 -Vorbelegung und den ersten CO-Zugaben um zwei Effekte, nämlich um einen widerstandserhöhenden und einen widerstandserniedrigenden Prozeß. Der erste Effekt wäre der Anstieg des Widerstandes bei der CO-Adsorption wie am reinen System, der zweite die Abnahme des Widerstandes bei der Wasserstoffverschiebung aus dem widerstandserhöhenden β_2 - in den widerstandserniedrigenden β_1 -Zustand.

Im Vergleich zum mit H_2 unvorbelegten Ni/CO-System erreichen die Gesamtwiderstandskurven in Abb.37 und 38 im Gegensatz zu Abb.39 keinen Sättigungswert. Die Ursache hierfür kann vielleicht in der Wasserstoffreadorption der beiden Systeme liegen (Abb.37 und 38), die mit einer Widerstandszunahme verbunden sein müßte.

7.5. System Fe/CO bei 273 K Meßergebnisse und Diskussion

7.5.1. Differentielle Adsorptionswärme

Das System Fe/CO wurde bereits von Colb (8), Heinrich (11) und Mc Elhiney (29) (30) bei verschiedenen Temperaturen und mit unterschiedlichen Meßmethoden eingehend untersucht und ausführlich diskutiert.

Die Fragestellung in dieser Arbeit war, ob die mathematische Auswertung der Temperaturmeßkurve einen neuen Aspekt für einen CO-Zerfall liefern würde. Eine langsame Zersetzung von CO bei Raumtemperatur wurde an aufgedampften Filmen von Kishi und Roberts (31), Yu et al. (32), und an Einkristallen von Benziger und Madix (33), Textor et al. (34) und Ertel (35) gefunden.

Mc Elhiney (29) verglich das System Fe/CO mit dem des Fe/H₂ und stellte fest, daß die Abkühlungskurve für Wasserstoff schneller abfällt, als im Falle des Kohlenmonoxids. Aus früheren Messungen (5) weiß man, daß die Abkühlungskurve für das System Fe/H₂ exakt nach einer Newtonschen Abkühlung verläuft. Betrachtet man Abb.40 (ausgezogene Kurve), eine Original-Temperaturschreiberkurve der Adsorption von CO auf Eisen, so fällt die Kurve tatsächlich langsamer ab, als man es aufgrund der Eichmessung (gestrichelt eingezeichnete Kurve in Abb.40) erwarten sollte. Der aus der Messung erhaltene r/C -Wert ist mit $9,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ kleiner als bei der Impulseichung (Kap.5.1. und 5.5.). Die mathematische Auswertung der Meßkurve in Abb.40 - es handelt sich um die sechste CO-Zugabe; der Film ist bereits mit $9,4 \cdot 10^{14}$ Molekülen CO pro cm^2 vorbelegt - wird wie in Kap.5.5. beschrieben ist, durchgeführt. Für die Adsorptionswärme des Endzustandes erhält man 128 kJ/mol, die des Precursors liegt um 20 kJ/mol niedriger. Die Anströmgeschwindigkeitskonstante k_f beträgt $0,2 \text{ s}^{-1}$ (Kap.5.4.), wie bei dem System Ni/CO (Kap.7.1.). Die Umlagerungsge-

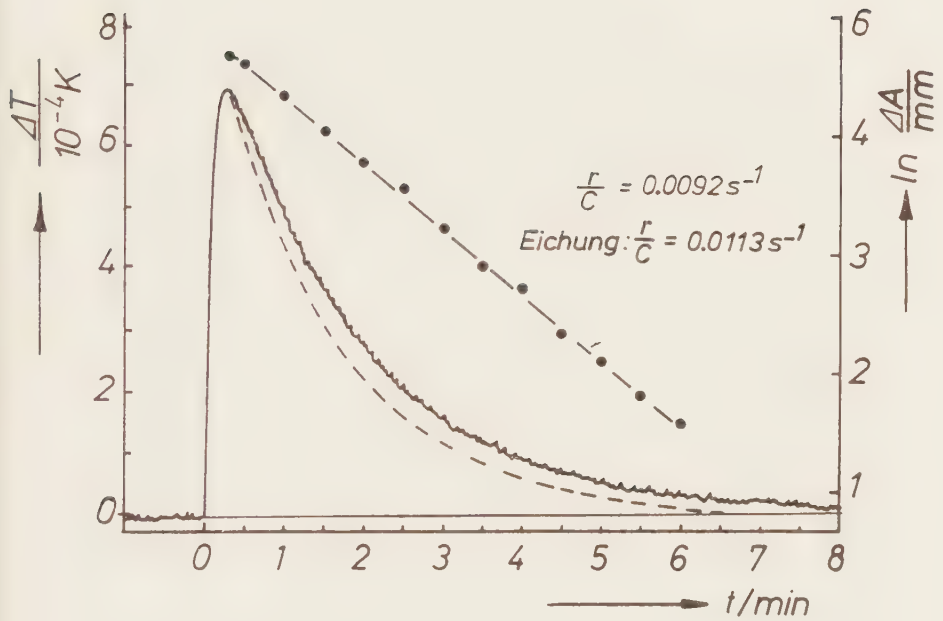


Abb.40: Fe/CO bei 273 K.

Kalorimeterkurve bei einer exothermen Folgereaktion (ausgezogene Kurve) im Vergleich zur Newtonschen Abkühlkurve (gestrichelte Kurve).

schwindigkeitskonstante in den Endzustand ist mit $k_2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ kleiner als im Falle Ni/CO ($k_2 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$).

Verfolgt man auf diese Weise bei jeder CO-Zugabe den Temperaturverlauf und trägt die daraus ermittelten Adsorptionswärmen auf, so erhält man Abb.41.

Bei kleiner Belegung liegt die Adsorptionswärme des Precursors bei 156 kJ/mol, was in guter Übereinstimmung mit der von Colb (8), (29) bestimmten Sorptionswärme ist. Die Wärme des Endzustandes liegt um 40 kJ/mol höher. Brennan (36) findet für niedrige Belegung eine Adsorptionswärme von 193 kJ/mol. Obwohl die Vakuumbedingungen bei diesem Autor relativ schlecht gewesen sind, stimmt der Wert sehr gut mit der hier unter sehr guten UHV-Bedingungen gemessenen Endadsorptionswärme überein. Möglicherweise sind die Sorptionswärmen bei den ersten CO-Zugaben beim System Fe/CO wie auch beim System Ni/CO nicht so empfindlich gegenüber geringen Oberflächenverunreinigungen (Kap.7.4. und Kap.7.7.) wie im Falle der Wasserstoffadsorption (Kap.7.3. und 7.6.).

Die monomolekulare Belegung ist in Abb.41 wie im Falle Ni/CO auf den Schnittpunkt der extrapolierten Kurve des Wärmeverlaufes mit der Abszisse bezogen, da die Widerstandskurve weder ein Maximum, wie im System Ni/H₂, noch einen charakteristischen Bezugspunkt enthält (Kap.7.5.2.).

Die Adsorptionswärme des Precursors fällt, wie bei Colb, leicht stufenförmig ab, wobei die am deutlichsten ausgeprägte Stufe in der vorliegenden Messung bei halber Monoschicht ist. Bei dieser scheint eine gesamte strukturelle Neuordnung der Adsorptionsschicht stattzufinden (β_2 ähnliche CO-Spezies) (29). Das macht sich auch im Austrittspotential bemerkbar; es geht ab dieser Stufe in einen Sättigungswert über (11).

Die Adsorptionswärme bleibt mit weiterer Belegung fast konstant bis laterale Wechselwirkungen der adsorbier-

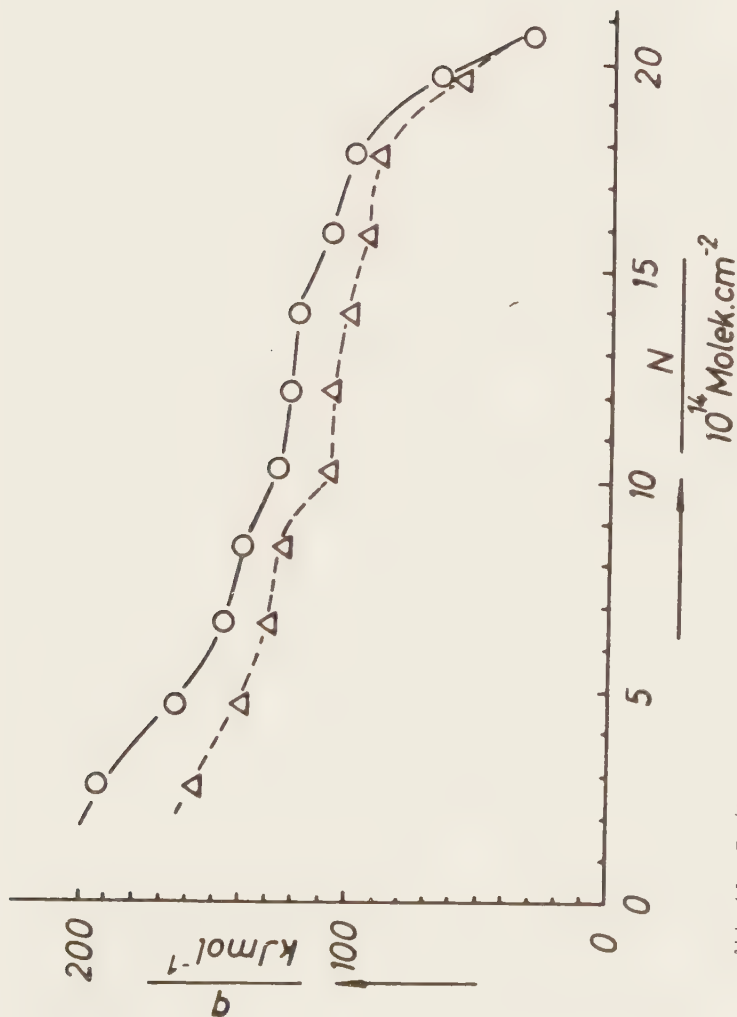


Abb. 41: Fe/CO bei 273 K.

Abhängigkeit der Adsorptionswärme von der Belegung.

ten Gasteilchen untereinander wirksam werden, was sich in einem Abfall der Adsorptionswärme äußert.

Die markante Struktur des Kurvenverlaufes ist wahrscheinlich wie im Fall von Ni/CO (37) und (Kap.7.1.) weniger auf eine Heterogenität a priori, als vielmehr auf eine induzierte Heterogenität zurückzuführen (29). Oberstes Gebot ist jedoch höchstwahrscheinlich das Bestreben der sorbierten Gasmoleküle nach geringster Wechselwirkung untereinander.

Der Übergang der CO-Teilchen aus dem Precursor in den Endzustand wird bis kurz vor Erreichen der monomolekularen Belegung gesehen (Abb.41). Bei sehr kleinem Belegungsgrad ist die Differenz zwischen den beiden Zuständen mit 40 kJ/mol am größten; im mittleren Belegungsbereich ist sie mit 20 kJ/mol weitgehend belegungsunabhängig; bei Annäherung an die Monoschicht nimmt sie ab.

Die stufenförmige Strukturierung des Kurvenverlaufes des Precursors wird also in abgeschwächter Form auf den Endzustand übertragen.

Die Umlagerungskonstante k_2 bleibt mit $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ gleich. Die maximale Aufnahmekapazität des Eisenfilmes lag bei $22 \cdot 10^{14}$ CO-Molekülen pro cm^2 geometrischer Oberfläche, was auch in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen ist (8). Die kalorimetrisch beobachtbare langsame exotherme Folgereaktion kann auf zwei mögliche Prozesse hindeuten. Erstens, die Umlagerung der primär adsorbierten Gase in einen anderen Sorptionszustand könnte einen solchen Effekt hervorrufen. Zweitens, könnte der bei 273 K beginnende CO-Zerfall, bei dem aufgrund der hohen Adsorptionswärme im System Fe/O₂ (38) zusätzlich zur eigentlichen CO-Sorption Wärme langsam freigesetzt wird, für die Wärmeproduktion verantwortlich sein. Allerdings sollte der erwartete Effekt größer sein als beobachtet wird.

7.5.2. Widerstandsmessung

Betrachtet man den zur Temperaturaufzeichnung in Abb. 40 gehörenden synchron dazu aufgenommenen Widerstandsverlauf, Abb.42, so erkennt man, daß sich der Widerstand über einen großen Zeitraum (20 min) hinweg beträchtlich ändert. Nach 24 Sekunden sind erst 50 % des nach 15 Minuten gemessenen Widerstandes erreicht, und der Widerstand steigt noch weiter. Gleiche Beobachtungen machten Heinrich (11) und Colb (8).

Da der Widerstand kontinuierlich steigt, wurde der Endwert der langsamen Widerstandsaufzeichnung willkürlich bei der Zeit von 15 Minuten bei jeder CO-Zugabe abgelesen.

Bei der schnellen Widerstandsaufzeichnung liegt der Endwert bei 24 s (Kap.5.4.).

Trägt man in der wie im Kap.5.4. bzw. Kap.7.1.1. ausführlich beschriebenen Weise die gemessenen Widerstände gegen die Zahl der sorbierten CO-Moleküle auf, so erhält man die Kurvenverläufe in Abb.43.

Man sieht, daß das prozentuale Verhältnis von $\Delta R_{\text{schnell}}$ zu ΔR_{Gesamt} bei jeder CO-Zugabe ungefähr bei 50 % liegt. Das heißt, daß nach der Sorption noch ein stark ausgeprägter, langsamer, widerstandsändernder Oberflächenprozeß über den ganzen Belegungsbereich stattfindet. Diese langsame Widerstandsänderung ist aber nicht mit dem kalorimetrisch bestimmten k_2 beschreibbar, sondern sie ist noch wesentlich langsamer. Möglicherweise ist sie ein Hinweis auf den bei dieser Temperatur einsetzenden, sehr langsamen Zerfall des CO, der kalorimetrisch nicht mehr erfaßt werden kann.

Gleichzeitig durchgeführte massenspektroskopische Untersuchungen der Gasphase ergaben erwartungsgemäß keinen Hinweis auf Folgeprodukte.

Ertel (35) fand mit Hilfe von UP-Spektren heraus, daß CO-Adsorption bei 298 K bei den ersten Zugaben (0,9 L) zu einem teilweisen CO-Zerfall führt.

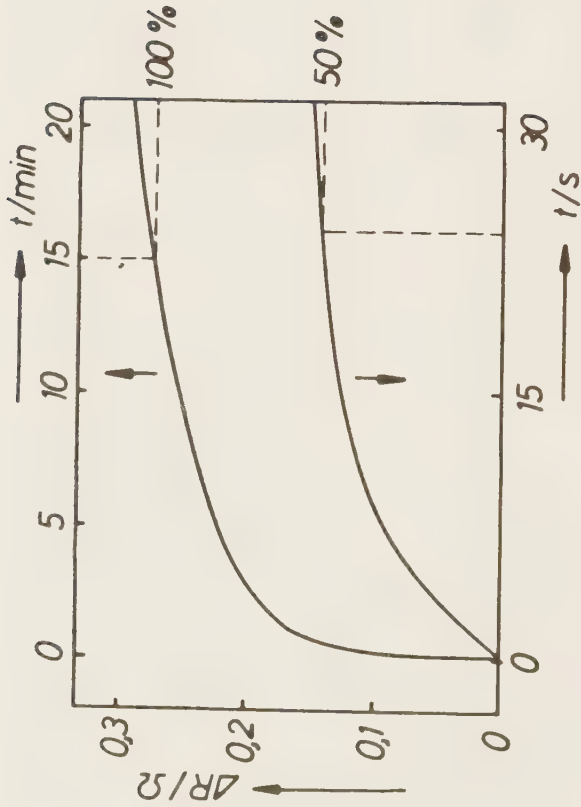


Abb.42: Fe/CO bei 273 K.

Zeitliche Widerstandsänderung bei CO-Adsorption auf einen Eisenfilm (6. Zugabe).

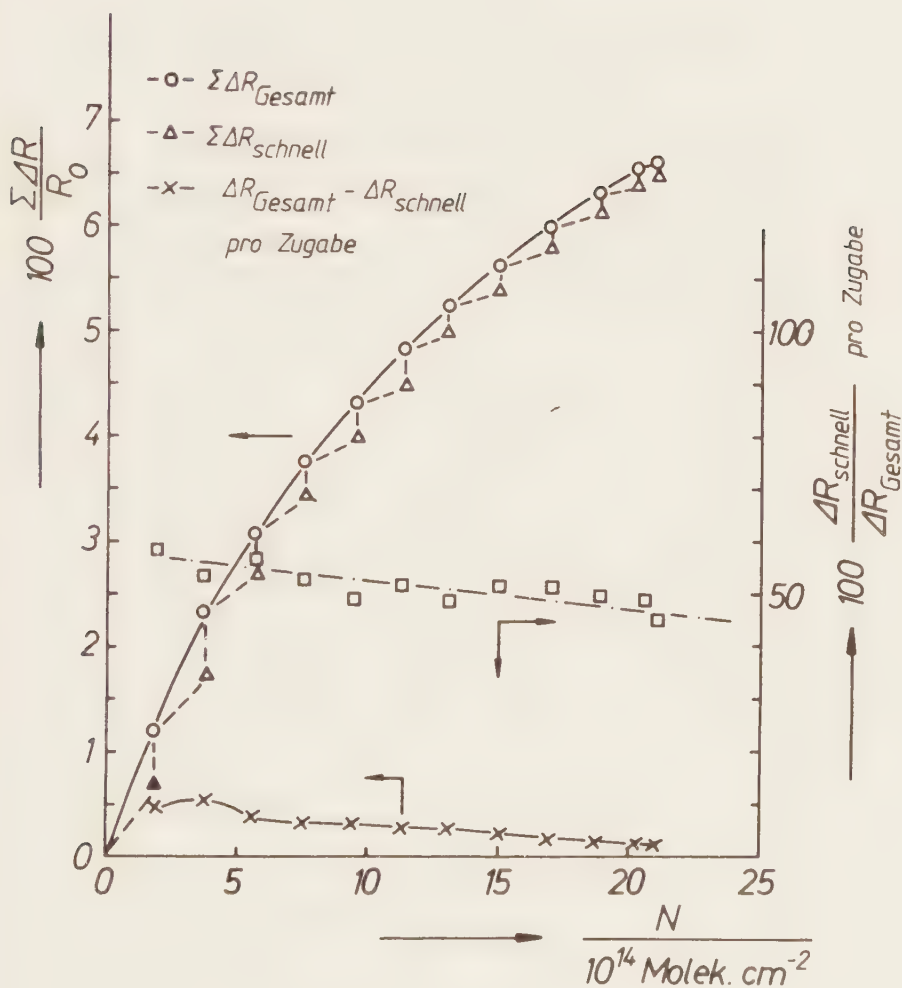


Abb.43: Fe/CO bei 273 K.

Widerstandsänderung als Funktion der Belegung.

Dagegen findet er bei höheren Zugaben (2,2 L und darüber), daß das meiste CO molekular adsorbiert ist. Die Auftragung $\Delta R_{\text{Gesamt}} - \Delta R_{\text{schnell}}$ pro Zugabe in Abb. 43 hat bei niedriger Belegung ein Maximum und fällt mit steigender Belegung kaum ab (relative Auftragung). Der Kurvenverlauf der Gesamtwiderstandsänderung in Abb. 43 steigt bei den ersten CO-Zugaben steil an. Mit zunehmendem Bedeckungsgrad wird die Kurve flacher und erreicht bei der Monoschicht einen Endwert von fast 7 % bezogen auf den anfänglichen Filmwiderstand R_0 .

7.6. System Fe/H₂ mit präadsorbiertem Kohlenmonoxid bei 273 K
Meßergebnisse und Diskussion

7.6.1. Differentielle Adsorptionswärme

Die Temperaturmeßkurven, die pro Zugabe bei der CO-Adsorption auf Eisen und der darauf folgenden H₂-Adsorption erhalten wurden, werden, wie im Kap.5.5. beschrieben ist, ausgewertet.

Trägt man die auf diese Weise ermittelten Adsorptionswärmen gegen die Belegung

$$\Theta_{\text{total}} = (N_{\text{CO}} + N_{\text{H}_2}) / (N_{\text{CO}} + N_{\text{H}_2})_{\text{max}} \quad (\text{vergl. Kap.7.3.1.})$$

auf, so erhält man die in Abb.44 und Abb.45 gezeigten Kurvenverläufe.

Es handelt sich hier um zwei Eisenfilme, die einmal zu 30 % mit CO, das andere Mal zu 65 % mit CO vorbelegt wurden. Die ermittelten Sorptionswärmen bei den CO-Zugaben entsprechen völlig denen am reinen System (Kap. 7.5.1.). Die bei der nachfolgenden Adsorption des Wasserstoffes freiwerdende Wärme ist im Gegensatz zum reinen System (gestrichelt eingezeichnete Kurve in Abb.44 bzw. 45) beträchtlich höher. Dieselben Beobachtungen machte Colb (8) (30).

Auch die für unterschiedlich mit CO vorbelegte Filme gefundenen veränderten Verläufe der Adsorptionswärme des Wasserstoffes mit der Belegung stimmen genau mit den von Colb gefundenen überein.

Ein Precursor wird wie im Falle des reinen Fe/H₂-Systems (39) (5) nicht beobachtet.

Damit sind die bei diesem System auftretenden Effekte ähnlich denen, die beim System Ni/H₂ mit präadsorbiertem CO beobachtet wurden (Kap.7.3.1.) und an dieser Stelle diskutiert worden sind.

In der im Kap.4.3.4. beschriebenen Art und Weise wurde nach Beendigung der Messung eine temperaturprogrammierte thermische Desorption des Wasserstoffes durch-

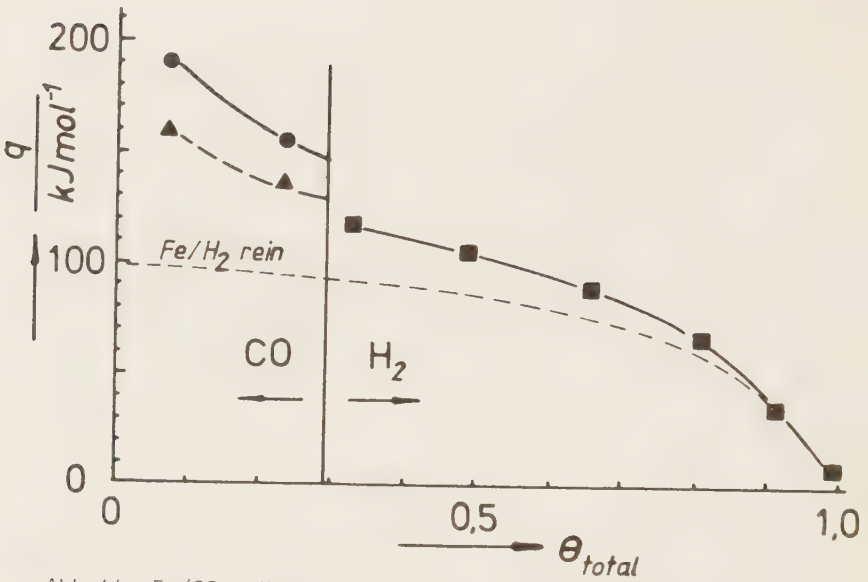


Abb.44: $\text{Fe/CO} + \text{H}_2$ bei 273 K, 30 % CO -Vorbelegung.

Adsorptionswärme bei der H_2 -Sorption als Funktion der Belegung θ_{total} .

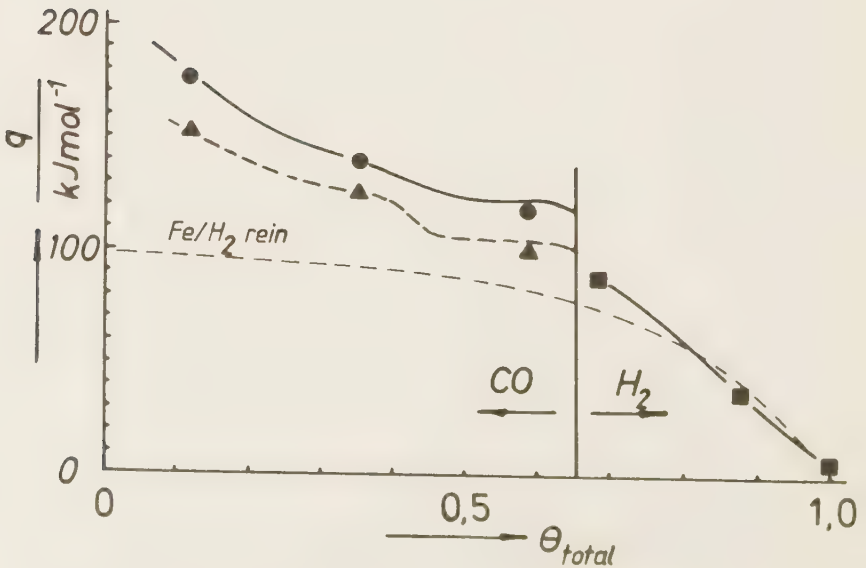


Abb.45: $\text{Fe/CO} + \text{H}_2$ bei 273 K, 65 % CO -Vorbelegung.

Adsorptionswärme bei der H_2 -Sorption als Funktion der Belegung θ_{total} .

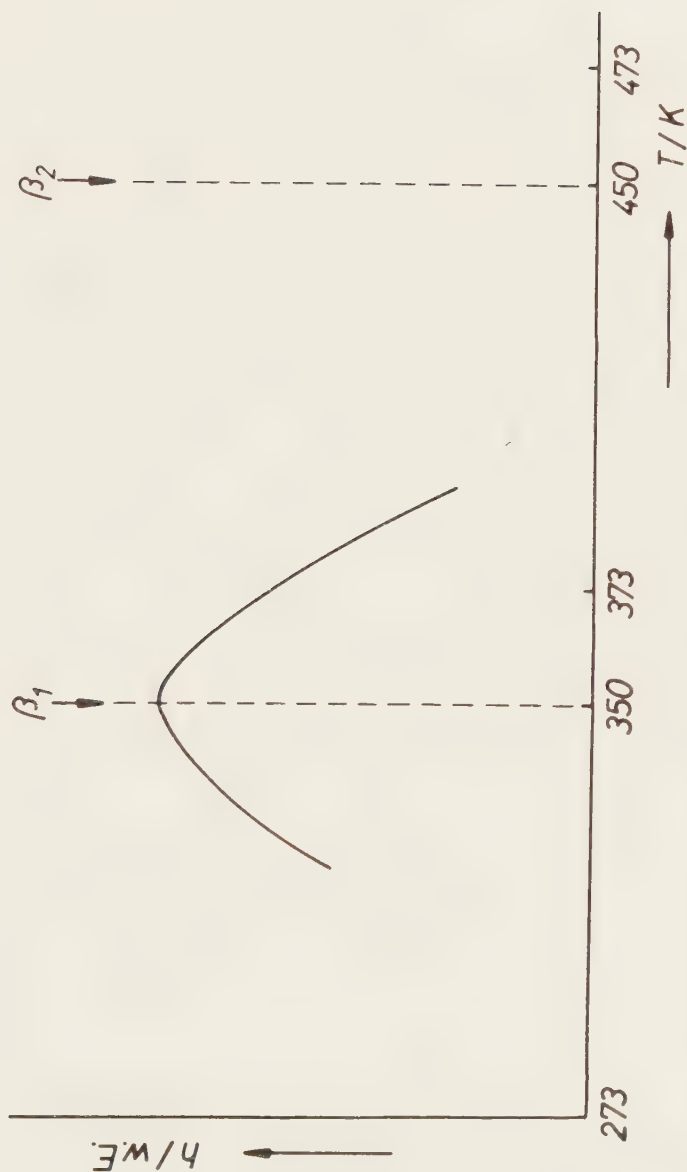


Abb. 46: Fe/CO + H₂ bei 273 K, 65 % CO-Vorbelegung.

Temperaturprogrammiertes thermisches Desorptionsspektrum von Wasserstoff.

geführt. Abb.46 zeigt, daß der gefundene H_2 -Desorptions-
peak bei 350 K liegt. Aus früheren Untersuchungen (40)
weiß man, daß bei dieser Temperatur der β_1 -Peak auftritt,
also der schwächer gebundene Wasserstoff desorbiert.
Zum gleichen Ergebnis kommt die Arbeit von Heinrich (11).
Aufgrund der gefundenen höheren Adsorptionswärme sollte
man jedoch erwarten, wenn man annimmt, daß Adsorptions-
wärme und Bindungsfestigkeit Hand in Hand gehen, daß der
Wasserstoff fester gebunden ist, als im reinen System.
Da es aus apparativen Gründen nicht möglich war, festzu-
stellen ob der gesamte, vorher auf der Oberfläche adsor-
bierte Wasserstoff desorbiert, könnte es möglich sein,
daß dem gefundenen β_1 -Peak nur ein Teil des auf der
Oberfläche sitzenden Wasserstoffs zuzuschreiben ist.
Der restliche Wasserstoff könnte so fest gebunden sein,
daß er erst bei höherer Temperatur desorbiert (zweiter
Adsorptionszustand), die im Desorptionsexperiment nicht
erreicht wurde.

Analog zum System Ni/H_2 mit präadsorbiertem Kohlenmono-
xid (Kap.7.3.1.) findet bei Vollbelegung des Fe-Filmes
mit CO keine Adsorption von Wasserstoff mehr statt.

Die Widerstands- und Temperaturlaufzeichnung zeigt keine
Effekte. Das ist wieder ein Hinweis darauf, daß CO und
 H_2 die gleichen Adsorptionsplätze einnehmen.

Weiterhin wurde in Übereinstimmung mit Ponec (41) keine
Verdrängung von Kohlenmonoxid durch Wasserstoff festge-
stellt, was auch aufgrund der höheren Adsorptionswärme
des CO im Vergleich zum Wasserstoff zu erwarten war.

7.6.2. Widerstandsänderung

Die für Kohlenmonoxid gemessenen Widerstandsänderungen
entsprechen in Abb.47 und 48 in ihrem Verlauf genau den
in Kap.7.5.2. besprochenen Ergebnissen.

Eine nun folgende Zugabe von Wasserstoff erzeugt einen
geringeren Anstieg des Gesamtwiderstandes als bei wei-

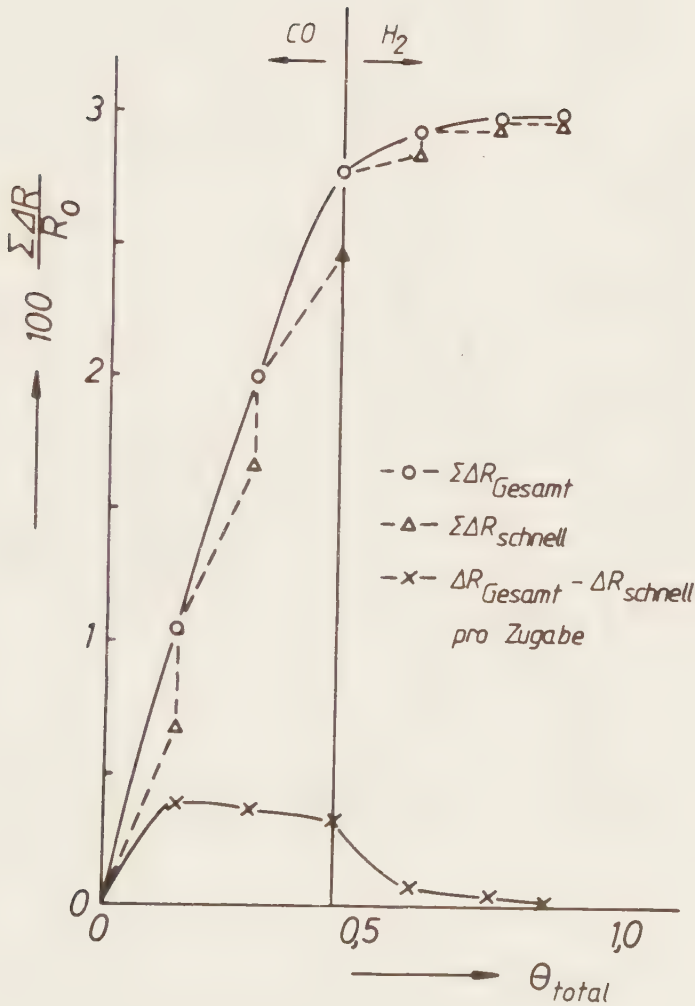


Abb.47: Fe/CO + H₂ bei 273 K, 65 % CO-Vorbelegung.
Widerstandsänderung als Funktion der Be-
legung θ_{total} .

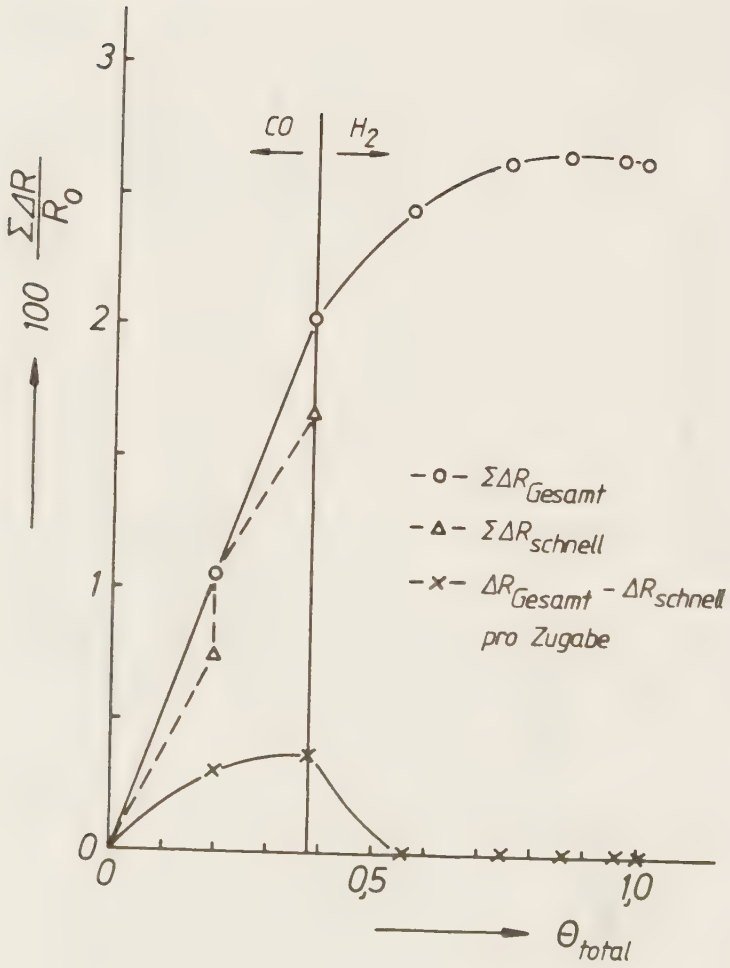


Abb.48: Fe/CO + H₂ bei 273 K, 30 % CO-Vorbelegung.
Widerstandsänderung als Funktion der Belegung θ_{total} .

terer CO-Zugabe, d.h. die Kurve wird flacher. Weiterhin fällt die Differenz $\Delta R_{\text{Gesamt}} - \Delta R_{\text{schnell}}$ bei der ersten Wasserstoffzugabe sprunghaft auf kleine Werte ab.

7.7. System Fe/CO mit präadsorbiertem Wasserstoff
bei 273 K
Meßergebnisse und Diskussion

7.7.1. Differentielle Adsorptionswärme

Der Verlauf der Adsorptionswärmen für zwei verschiedene Wasserstoffvorbelegungen auf Eisenfilmen bei einer Meßtemperatur von 273 K ist der gleiche, wie er in früheren Arbeiten ermittelt wurde. Jedoch war die Aufnahmekapazität der Filme in dieser Arbeit relativ klein. Möglicherweise ist dies auf eine sehr glatte Eisenoberfläche zurückzuführen.

Die H_2 -Vorbelegung ist bei dem einen Film $6 \cdot 10^{14}$, bei dem anderen $9,5 \cdot 10^{14}$ Wasserstoffmoleküle pro cm^2 , gleichbedeutend mit $\theta = 0,6$ und $\theta = 1$.

Für die folgende Kohlenmonoxidsorption sind die Verhältnisse ähnlich wie bei dem System $Ni/H_2 + CO$ (Kap.7.4.). Im Falle des zu 60 % mit Wasserstoff vorbelegten Filmes liegen die Endadsorptionswärmen des Kohlenmonoxids bei den ersten CO-Zugaben 6 bis 12 kJ/mol höher als bei CO-Sorption am reinen Film, ein Hinweis auf einen geringen Einfluß von bereits adsorbiertem Wasserstoff auf die CO-Adsorption.

Wertet man die Temperaturmeßkurven, die bei diesen CO-Zugaben erhalten werden, in der in Kap.5.5. beschriebenen Weise aus, so tritt wie bei dem reinen System Fe/CO ein Precursor auf, der mit der gleichen Umlageungsgeschwindigkeitskonstanten $k_2 = 5 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ in den Endzustand geht. Trägt man diese ermittelten Werte gegen die Belegung auf, so erhält man die ersten Punkte in Abb.49. Die dünn ausgezeichnete Kurve in Abb.49 zeigt die Endadsorptionswärme des reinen Systems Fe/CO aus der Abb.41.

Die Abszisse ist auf die Zahl der sorbierten CO-Moleküle pro geometrischer Oberfläche bezogen.

Mit zunehmender CO-Belegung nimmt die Endadsorptions-

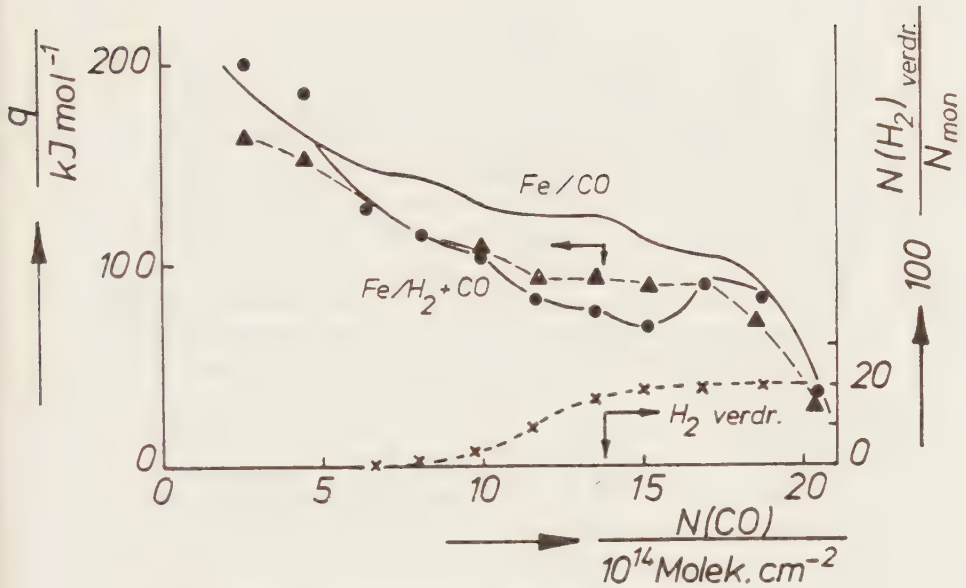


Abb.49: $\text{Fe}/\text{H}_2 + \text{CO}$ bei 273 K, 60 % H_2 -Vorbelegung.

Adsorptionswärme bei der CO-Sorption auf einen Eisenfilm, und der prozentuale, auf die Monoschicht bezogene, in die Gasphase verdrängte Wasserstoff (Kreuze) als Funktion der Belegung.

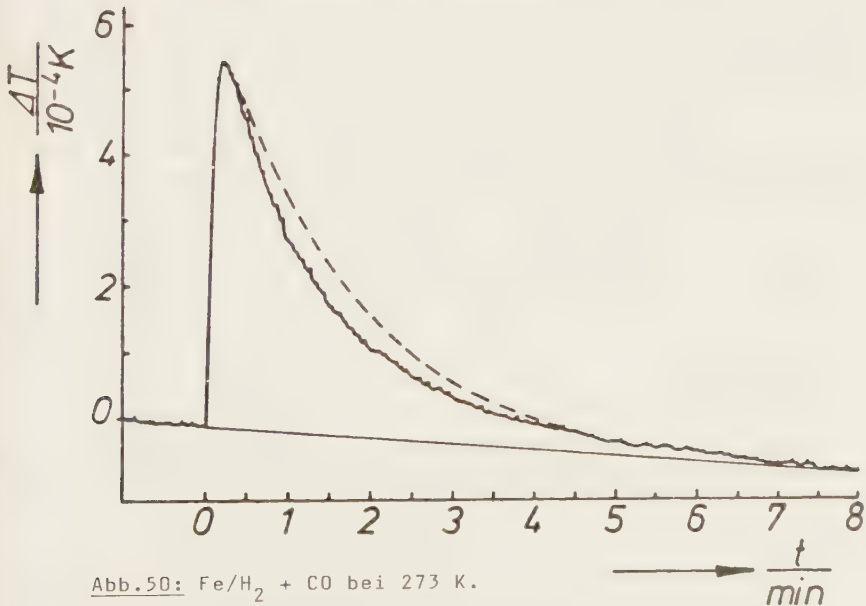


Abb.50: $\text{Fe}/\text{H}_2 + \text{CO}$ bei 273 K.

Kalorimeterkurve bei einer endothermen Folgereaktion (ausgezogene Kurve) im Vergleich zur Newtonschen Abkühlkurve (gestrichelte Kurve).

wärme in Abb.49 dann ab, und der Zwischenzustand wird nicht mehr gesehen. Der im Vergleich zur reinen CO-Adsorption veränderte Verlauf ist, wie bei dem System $\text{Ni}/\text{H}_2 + \text{CO}$, auf die zur Verdrängung des β_2 gebundenen Wasserstoffs auf β_1 -Plätze benötigte Wärme zurückzuführen.

Bei weiterer CO-Zugabe wird mit Hilfe des Massenspektrometers eine merkliche Wasserstoffdruckzunahme in der Gasphase festgestellt. In Abb.49 ist die prozentual verdrängte Wasserstoffmenge, bezogen auf die erwartete monomolekulare Belegung ($N_{\text{max}} = 9,5 \cdot 10^{14}$ H_2 -Moleküle pro cm^2) aufgetragen (Kreuze). Die Bestimmung der Zahl der desorbierten H_2 -Moleküle geschieht wie in Kap.4.4.3. beschrieben.

Verbunden mit dieser Wasserstoffzunahme in der Gasphase weist der Verlauf der Kalorimeterkurve auf einen endothermen Folgereaktionsprozeß hin.

Die aufgezeichnete Temperaturmeßkurve fällt in Abb.50 schneller ab (ausgezogene Kurve), als die mit Hilfe von Gl./19/ /20/ berechnete (gestrichelte Kurve). Die Adsorptionswärme des Precursors, die mit Gl./19/ /20/ berechnet wurde, hat einen Wert von $q = 94,1$ kJ/mol. Die durch Ausplanimetrieren der Fläche unter der Meßkurve und Einsetzen in Gl./22/ ermittelte Adsorptionswärme beträgt $q = 83,6$ kJ/mol.

Trägt man diese Werte in das Diagramm Abb.49 ein, so erkennt man, daß der "Precursor" im Vergleich zu endothermen Folgeprozessen einen größeren Wert hat, als die tatsächlich freiwerdende Wärme.

Diese Energiedifferenz wird benötigt, um einmal den Wasserstoff weiterhin von β_2 - auf β_1 -Adsorptionsplätze zu verschieben, und zum anderen, den adsorbierten Wasserstoff in die Gasphase zu verdrängen. Die ohne Berücksichtigung der Verdrängung bzw. Desorption berechnete Endadsorptionswärme liegt zu Beginn (noch keine H_2 -Desorption) bei 20 kJ/mol und nimmt dann zu auf maximal 45 kJ/mol (H_2 -Desorption und Verdrängung).

Der endotherme Prozeß wird beobachtet, bis 40 % des vorhandenen Wasserstoffs (20 % einer Monoschicht) verdrängt worden sind. Danach wird die Kalorimeterkurve in einem kleinen Belegungsbereich exakt durch Gl./19/20/ beschrieben. Bei weiter steigender CO-Belegung ist, wie bei der CO-Adsorption am reinen Eisen, ein exothermer Folgereaktionsprozeß zu beobachten. In der vorliegenden Messung werden nur 20 % Wasserstoff, bezogen auf die Monoschicht, durch CO in die Gasphase verdrängt; d.h. nur ein geringer Anteil des ursprünglich adsorbierten Wasserstoffes desorbiert, der größte Teil bleibt auf dem Film.

Führt man nach Beendigung der CO-Zugaben eine temperaturprogrammierte thermische Desorption von H_2 durch, so erhält man einen Peak bei 330 K (Abb.51). Der noch auf der Oberfläche verbleibende Wasserstoff scheint auf einem β_1 -ähnlichen, also auf einem noch schwächer bindenden Adsorptionsplatz als β_1 (350 K) zu sitzen. Wie bei dem System $Fe/CO + H_2$ (Kap.7.6.1.) ist es auch hier durchaus möglich, daß nur ein Teil von schwach gebundenem Wasserstoff in dem Desorptionsexperiment desorbiert. Der dann noch verbleibende Wasserstoff würde sich in einem stark bindenden zweiten Adsorptionszustand befinden. Die zugehörige Desorptionstemperatur wäre dann im Experiment nicht erreicht worden.

CO nimmt die stärker bindenden Plätze ein (30).

Im Falle eines voll mit Wasserstoff belegten Eisenfilmes findet man bei folgender CO-Zugabe, daß die anfangs gemessenen Adsorptionswärmen um 80 kJ/mol unter der des reinen Fe/CO -Systems liegen (Abb.52). Man beobachtet keinen Precursor.

Mit dem Topatrongerät wird eine Wasserstoffdruckzunahme in der Gasphase registriert. Die vorher besprochenen Effekte treten nun früher ein. Der insgesamt verdrängte Wasserstoff ist mit 36 %, bezogen auf die insgesamt zugegebene Wasserstoffmenge, fast doppelt so groß, wie bei der 60 %-igen Wasserstoffvorbelegung.

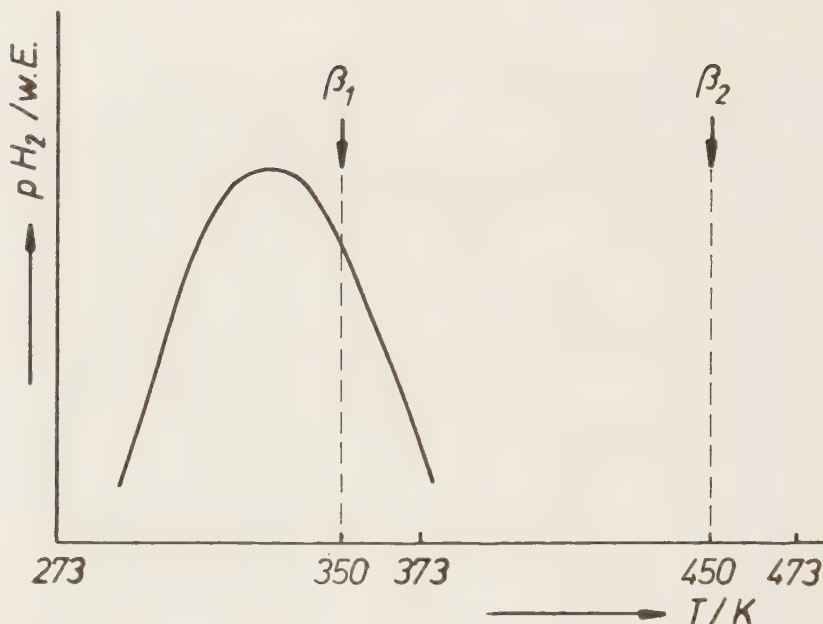


Abb. 51: Fe/H₂ + CO bei 273 K, H₂-Vollbelegung.

Temperaturprogrammiertes thermisches Desorptions-spektrum von Wasserstoff.

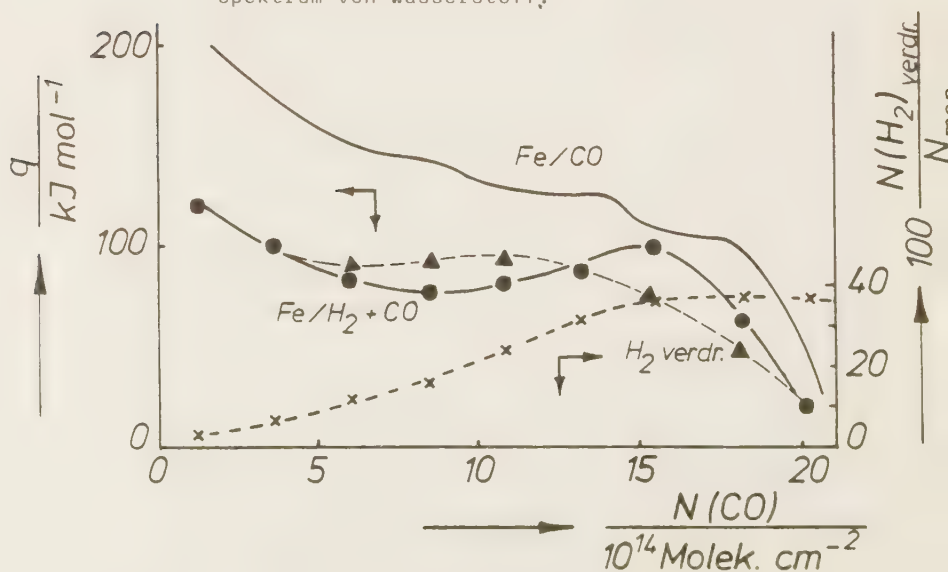


Abb. 52: Fe/H₂ + CO bei 273 K, 100 % H₂-Vorbelegung.

Adsorptionswärme bei der CO-Sorption auf einen Eisenfilm, und der prozentuale, auf die Monoschicht bezogene, in die Gasphase verdrängte Wasserstoff (Kreuze) als Funktion der Belegung.

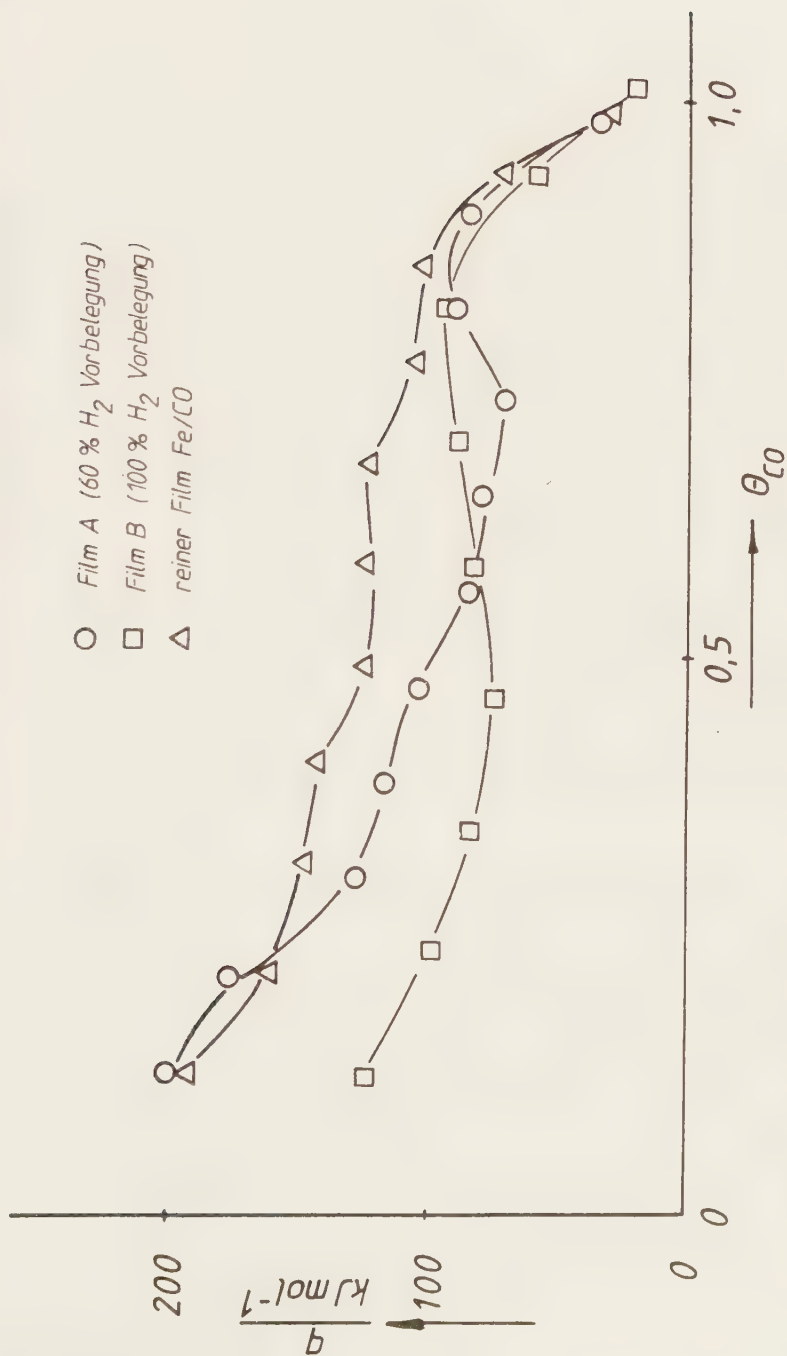


Abb. 53: Fe/H₂ + CO bei 273 K.

Endadsorptionswärmen bei CO-Sorption auf einen mit 0 %, 60 % und 100 % Wasserstoff vorbelegtem Eisenfilm als Funktion der relativen CO-Belegung.

Einen zusammenfassenden Überblick über die Abhängigkeit der Endadsorptionswärmen von der Kohlenmonoxidbelegung $\Theta_{\text{CO}} = N_{\text{CO}} / N_{\text{CO max}}$ an den mit Wasserstoff unterschiedlich vorbelegten Eisenfilmen im Vergleich zum reinen System, zeigt Abb.53.

Die Differenz der integralen Adsorptionswärme von Film A (60 % H_2 -Vorbelegung) mit der des reinen Fe/CO-Systems beträgt 1790 mm^2 . Sie beträgt bei dem Film B (100 % H_2 -Vorbelegung) 3100 mm^2 . Das Verhältnis ist 1,7. Im Vergleich zu dem Verhältnis der desorbierten Wasserstoffmenge von 1,8 ist sie etwas kleiner. Wahrscheinlich ist das darauf zurückzuführen, daß bei der Wasserstoffpräadsorption zuerst die β_2 -festbindenden Plätze und danach bei höherer Belegung die β_1 -schwachbindenden Plätze durch Wasserstoff besetzt werden.

Bei dem voll mit Wasserstoff vorbelegten Film B liegt also mehr β_1 -gebundener Wasserstoff vor, als bei Film A. Für die Verdrängung dieses Wasserstoffes wird weniger Energie benötigt.

Versuche, die Temperaturmeßkurve im Falle der endothermen Folgereaktion durch ein mathematisches Modell zu beschreiben, gelangen wie im Falle des Systems $\text{Ni}/\text{H}_2 + \text{CO}$ (Kap.7.4.2.) nicht.

7.7.2. Widerstandsmessung

Die parallel zu den Adsorptionswärmemessungen für die zwei Filme mit unterschiedlicher Wasserstoffvorbelegung und nachfolgender CO-Belegung (Kap.7.6.1.) aufgezeichneten Widerstandsverläufe sind in Abb.54 (60 % H_2 -Vorbelegung) und Abb.55 (100 % H_2 -Vorbelegung) dargestellt. In beiden Fällen erkennt man, daß im Vergleich zum reinen System Fe/CO der stark ausgeprägte widerstandsändernde Folgeprozeß über 30 Minuten schwächer in Erscheinung tritt.

Weiterhin verläuft die Kurve der Gesamtwiderstandsän-

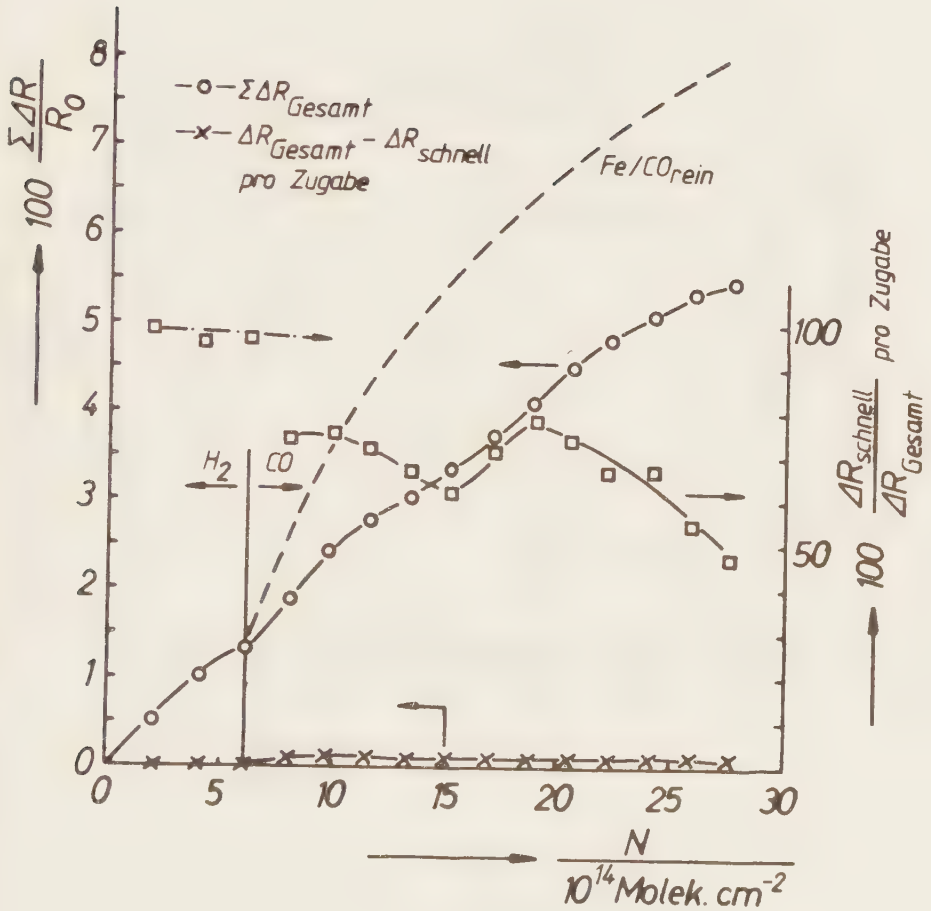


Abb.54: Fe/ H_2 + CO bei 273 K, 60 % H_2 -Vorbelegung.
Widerstandsänderung als Funktion der Belegung.

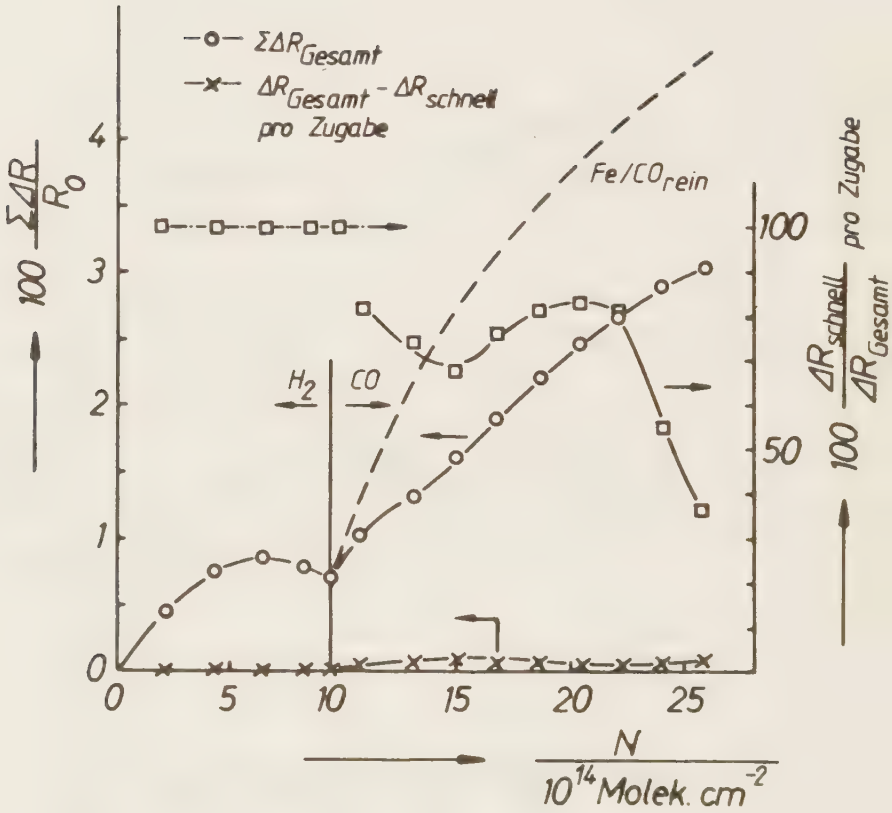


Abb.55: Fe/H₂ + CO bei 273 K, 100 % H₂-Vorbelegung.
Widerstandsänderung als Funktion der Belegung.

derung in Abb.54 bzw. 55 flacher als am unvorbelegten Film (gestrichelte Kurve) und zeigt eine komplexe Abhängigkeit von der Belegung. Höchstwahrscheinlich beeinflussen die komplizierten Verdrängungsvorgänge durch das CO (Kap.7.6.1.) den Widerstand, z.B. eine $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ -Umlagerung von Wasserstoff führt zu einer kleineren Widerstandserhöhung als im reinen Fe/CO-System, da β_1 -Wasserstoff den Widerstand erniedrigt (30). Die gemessenen Effekte bei der Wasserstoffadsorption stimmen mit früheren Messungen (5) am reinen System überein.

7.8. System Fe/CO₂ bei 273 K Meßergebnisse und Diskussion

Kohlendioxid spielt eine entscheidende Rolle bei technisch wichtigen Reaktionen, bei denen Eisen als Katalysator wirkt, z.B. bei der Kohleverflüssigung. Trotzdem gibt es relativ wenig Untersuchungen an dem System Fe/CO₂ unter Ultrahochvakuumbedingungen (42).

7.8.1. Differentielle Adsorptionswärme

Gibt man aus einer Ampulle $13,96 \cdot 10^{15}$ CO₂-Moleküle auf einen frisch aufgedampften, unvorbelegten Eisenfilm (mit einer geometrischen Filmoberfläche von 78 cm²), so registriert man mit Hilfe des Widerstandsthermometers einen im Vergleich zu CO und H₂ deutlich größeren Temperaturanstieg. Wertet man die aufgezeichnete Temperaturmeßkurve in der gewohnten Weise (Kap.5.5.) aus, so erhält man als erste Näherung aus der Höhe des Temperaturmaximums mit Gl./19/ 20/, unter der Annahme, daß kein Folgeprozeß vorliegt, eine Adsorptionswärme von $q = 250$ kJ/mol.

Mit der im Vergleich zu CO und H₂ jetzt kleinen Geschwindigkeitskonstanten k_f des Kohlendioxids mit $0,18 \text{ s}^{-1}$ (ermittelt aus der schnellen Widerstandsaufzeichnung Kap.5.4.) und dem r/C -Wert von $0,010 \text{ s}^{-1}$ sollte Gl./19/ 20/ im Falle keiner Folgereaktion den ganzen Temperaturverlauf beschreiben. Die Meßkurve im Experiment fällt jedoch langsamer ab. Der beste Fit an die gemessene Kurve ist mit Gl./18/ 20/ erreicht, wenn man $q_1 = 245$ kJ/mol, $q_2 = 281$ kJ/mol und $k_2 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ setzt. Bei der nächsten CO₂-Zugabe ist die Endadsorptionswärme im Vergleich zur ersten um 22 % abgefallen; es ergibt sich ein Wert von $q_2 = 220$ kJ/mol. Ein Precursor mit $q_1 = 205$ kJ/mol wird festgestellt. Die Umlagerungsgeschwindigkeitskonstante ergibt sich wieder zu

$k_2 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Die Endadsorptionswärme der nächsten CO_2 -Zugabe beträgt nur noch 157 kJ/mol; die des Precursors 84 kJ/mol; $k_2 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Bei der folgenden CO_2 -Zugabe wird in der Temperaturaufzeichnung überhaupt kein Signal mehr registriert, wohingegen sich der Filmwiderstand (Kap.7.8.2.) sehr, sehr langsam ändert. Mit Hilfe des Ionisationsmanometers wird gleichzeitig ein starker Anstieg des Gleichgewichtsdruckes beobachtet. Der Film scheint mit $5,37 \cdot 10^{14}$ CO_2 -Molekülen pro cm^2 voll belegt zu sein. Das ist nur der vierte Teil der Menge an CO-Molekülen, die unter den gleichen Bedingungen adsorbiert werden. Dziembaj (42) machte mit Hilfe von volumetrischen Messungen die gleiche Beobachtung.

Abb.56 zeigt den linearen, ziemlich steilen Abfall der Endadsorptionswärme im System Fe/CO_2 bei 273 K mit der Belegung. Die Adsorptionswärme des Precursors zeigt einen konvexen Verlauf (gestrichelte Kurve).

Weiterhin demonstriert Abb.56 die gute Reproduzierbarkeit der Adsorptionswärmemessungen an zwei unterschiedlichen Filmen.

Vergleicht man die anfängliche hohe Adsorptionswärme des CO_2 von 280 kJ/mol mit der von CO und O_2 auf Eisen, 198 kJ/mol (vorliegende Arbeit) und 460 kJ/mol (43), so wird die Vermutung aus früheren Forschungsarbeiten (44 - 49) gestützt, daß ein teilweiser CO_2 -Zerfall bei 273 K einsetzt. Auch kürzlich durchgeführte photoelektrische Austrittsarbeitsmessungen und der Vergleich von Adsorptionsisothermen bei 273 K mit denen bei 196 K (42), weisen in die gleiche Richtung. In letzter Zeit ausgeführte temperaturprogrammierte Desorptionsexperimente (51) deuten auch auf einen CO_2 -Zerfall hin. Die Lage der Desorptionsmaxima von Fe/CO_2 gleichen denen vom System Fe/CO mit präadsorbiertem Sauerstoff. Ultraviolett-photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an $\text{Fe}(100)$ -Oberflächen, die mit Argonionenbombardement aufgeraut wurden, zeigten nach CO_2 -Adsorption ein

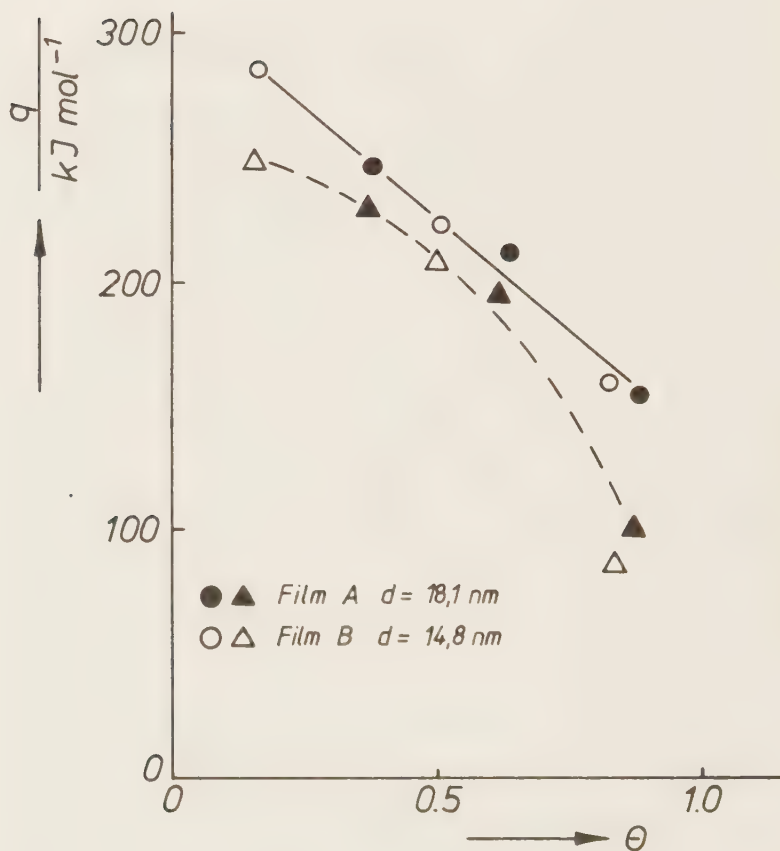


Abb.56: Fe/CO_2 bei 273 K.

Abhängigkeit der Adsorptionswärme zweier Eisenfilme von der relativen Belegung.

Sauerstoffsignal, aber kein CO_2 -Signal (50).

7.8.2. Widerstandsmessung

Die Filmwiderstandsänderungen, die durch CO_2 -Adsorption an dem Eisenfilm B in Abb.56 gleichzeitig zur Adsorptionswärmemessung registriert wurden, sind in Abb.57 dargestellt.

Obwohl der Film nur mit $5,37 \cdot 10^{14}$ CO_2 -Molekülen belegt worden ist - ab dieser Belegung wird keine Adsorptionswärme mehr gemessen (Kap.7.8.1.) - hat sich der Gesamtwiderstand um 4 % bezogen auf den anfänglichen Filmwiderstand R_0 , geändert. Weiterhin ändert sich der Widerstand bei einer weiteren CO_2 -Zugabe ab $5,37 \cdot 10^{14}$ CO_2 -Molekülen pro cm^2 sehr langsam, obwohl keine Adsorptionswärme mehr zu beobachten ist (Meßpunkte in Abb. 57 in Klammern).

Dieser Effekt könnte zwei Ursachen haben:

entweder diffundiert CO_2 langsam aus der Gasphase auf den Fe-Film, da Sorptionsplätze durch den langsamen CO_2 -Zerfall frei werden (Sauerstoff geht in das Volumen); oder CO_2 zerfällt auf dem Eisenfilm, ohne daß CO_2 aus der Gasphase nachfolgend adsorbiert wird. Beide Prozesse wären so langsam, daß sie kalorimetrisch nicht mehr gemessen werden können.

Eine CO_2 -Druckabnahme in der Gasphase konnte nicht beobachtet werden, da sie sicherlich sehr klein ist und die Druckmeßgeräte selbst Gase gettern.

Der bei der CO_2 -Adsorption jetzt nach 26 s (Kap.5.4.) ermittelte Widerstandswert $\Delta R_{\text{schnell}}$ aus der schnellen Widerstandsaufzeichnung ist nach der ersten CO_2 -Zugabe in Abb.57 gegen die nun adsorbierten CO_2 -Moleküle pro cm^2 aufgetragen (Dreiecke). Verfolgt man den Widerstand jedoch über 15 Minuten, so erkennt man, daß er sich bis zu einem Endwert ΔR_{Gesamt} noch langsam ändert. Führt man dies für jede CO_2 -Zugabe durch, so erhält

man den in Abb.57 dargestellten Kurvenverlauf. Die relativ große Differenz zwischen ΔR_{Gesamt} und $\Delta R_{\text{schnell}}$ pro Zugabe ist über den ganzen Belegungsbereich zu sehen (Kreuze in Abb.57), was wieder ein Hinweis auf einen CO_2 -Zerfall sein kann.

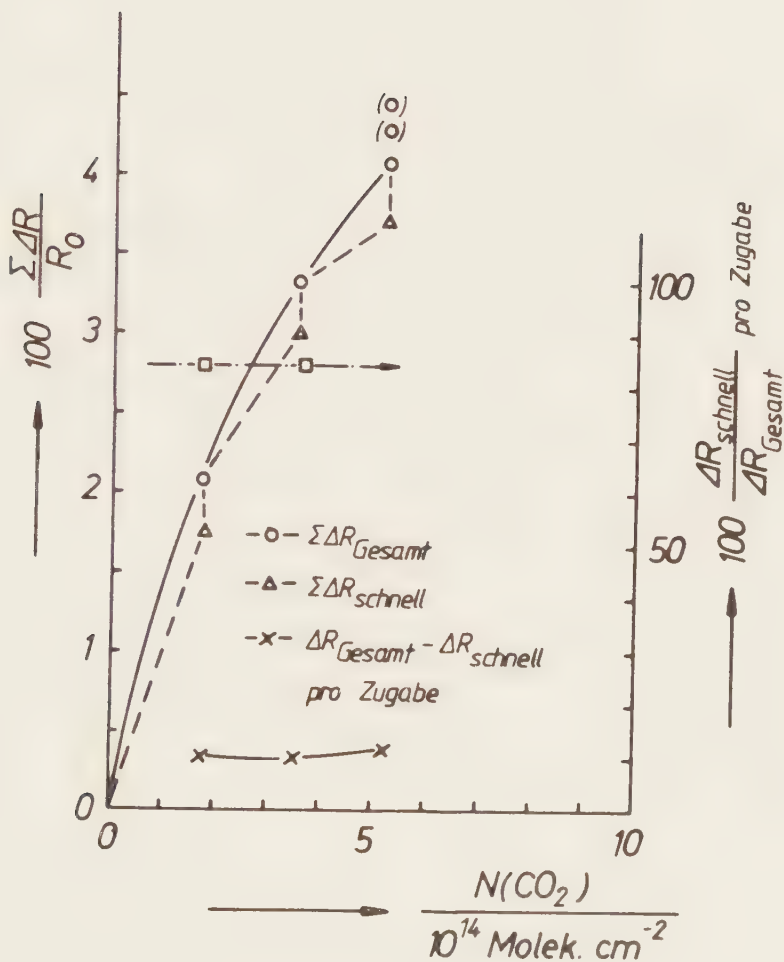


Abb.57: Fe/CO₂ bei 273 K.

Widerstandsänderung als Funktion der Belegung.

7.9. Differentielle Adsorptionswärme und Widerstands-
messung an dem System Fe/H₂ mit präadsorbiertem
CO₂ bei 273 K
Meßergebnisse und Diskussion

Die im Kap.7.8. besprochenen Effekte der Widerstands- und Temperaturaufzeichnung werden natürlich auch bei der CO₂-Vorbelegung gefunden (Abb.58).

Eine nachfolgende Wasserstoffzugabe zeigt, obwohl der Film mit CO₂ voll belegt ist, eine Adsorptionswärme von 83 kJ/mol, die fast so groß ist, wie die am reinen Fe/H₂-System bei niedriger Belegung. Mit weiter steigender Wasserstoffbelegung fällt die Adsorptionswärme jedoch rasch auf kleine Werte ab. Das System geht sofort in den Endzustand über. Ein Precursor ist wie beim reinen System nicht zu beobachten (Abb.58).

Eine Änderung des Widerstandes ist jedoch bei keiner der H₂-Zugaben festzustellen. Abb.58 zeigt diesen Sachverhalt an zwei verschiedenen Filmen.

Bei einer halb mit CO₂ vorbelegten Eisenoberfläche (Abb.59) ist die Adsorptionswärme bei nachfolgender Wasserstoffzugabe mit 122 kJ/mol höher als jene am reinen System ($q = 98$ kJ/mol). Dies ist wahrscheinlich auf eine indirekte Wechselwirkung von CO₂ mit H₂ zurückzuführen. Weitere Wasserstoffadsorption führt zum langsamen Abfall der Sorptionswärme.

Abb.60 gibt einen zusammenfassenden Überblick der Adsorptionswärmen von dem voll (Messung 1) und halb mit CO₂ (Messung 2) vorbelegten Eisenfilm mit nachfolgenden Wasserstoffzugaben. In dieser Abbildung ist der Übersichtlichkeit wegen der Precursor bei der CO₂-Sorption weggelassen worden.

Die Beobachtung, daß Wasserstoff adsorbiert wird, obwohl der Film mit CO₂ vollbelegt ist, und daß diese Adsorption keine Widerstandsänderung hervorruft, wurde auch von Dziembaj (42) durch volumetrische Messungen und Widerstandsmessungen bestätigt.

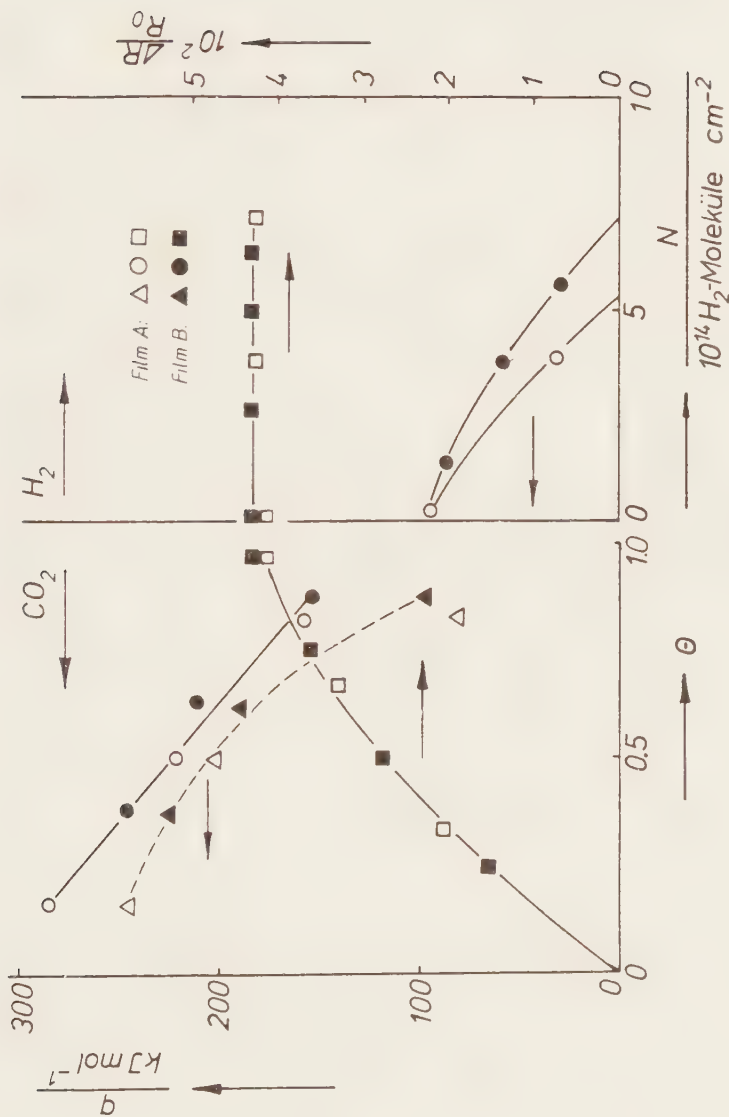


Abb. 58: $\text{Fe}/\text{CO}_2 + \text{H}_2$ bei 273 K, CO_2 -Vollbelegung.

Adsorptionswärme und Widerstandsänderung als Funktion der Belegung an zwei Eisenfilmen.

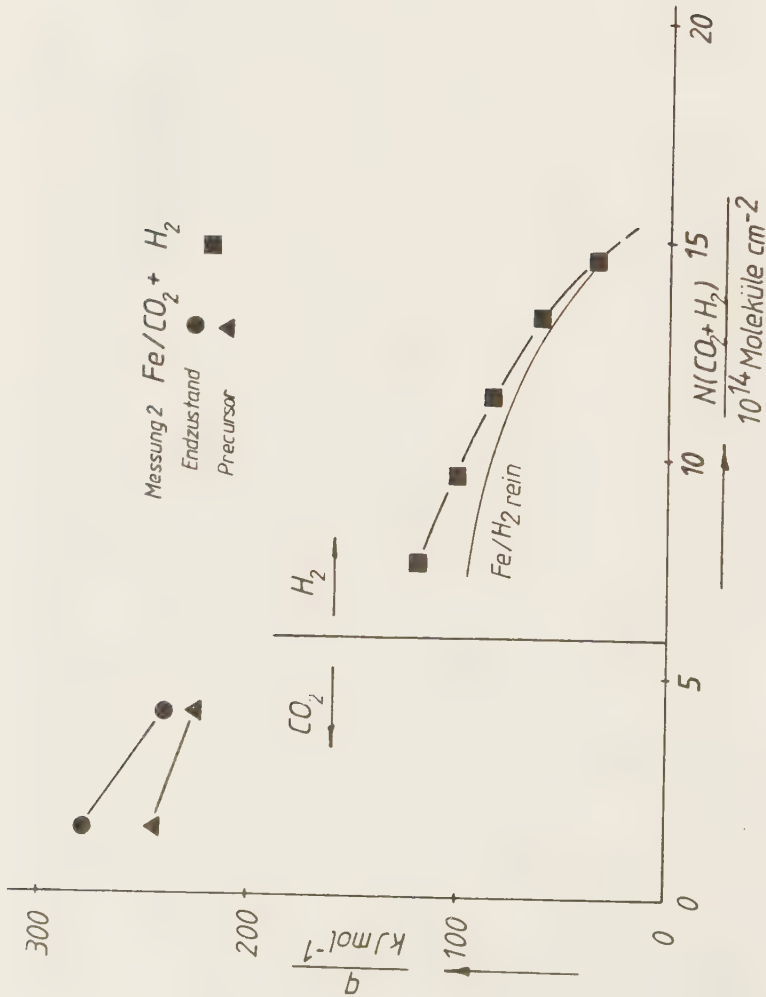


Abb. 59: $\text{Fe}/\text{CO}_2 + \text{H}_2$ bei 273 K, 50 % CO_2 -Vorbelegung.
Adsorptionswärme als Funktion der Belegung.

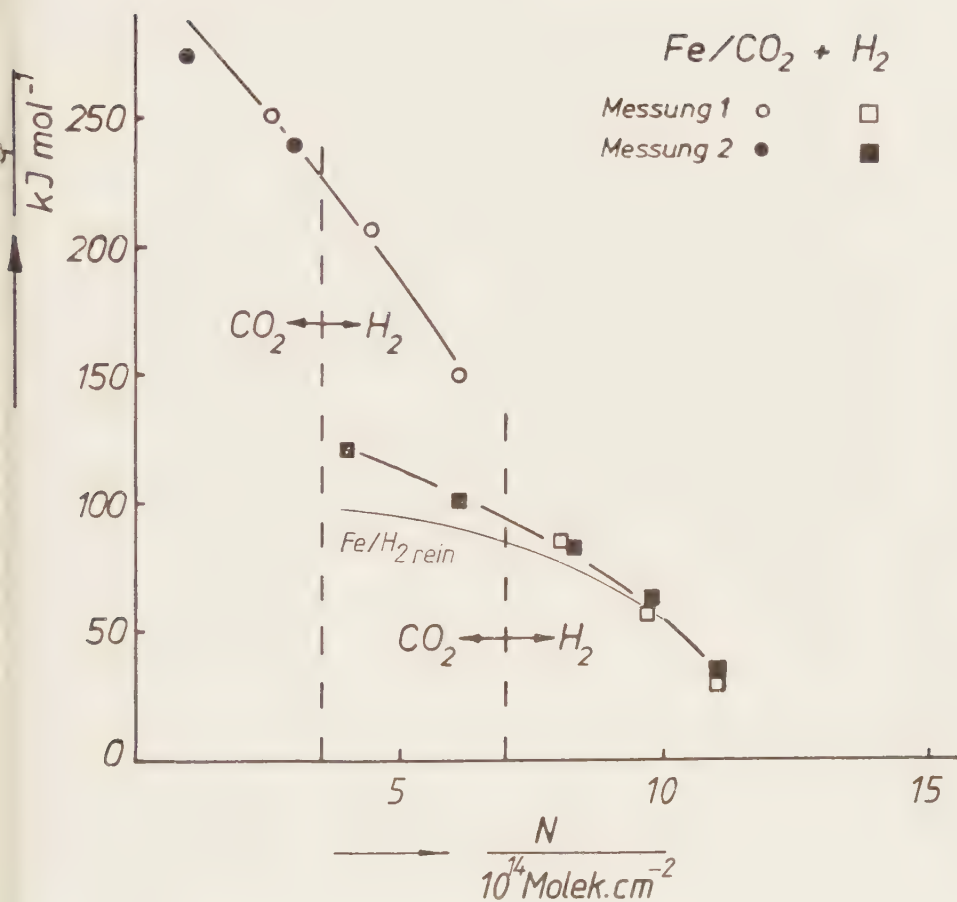


Abb. 60: $\text{Fe}/\text{CO}_2 + \text{H}_2$ bei 273 K.

Adsorptionswärme bei der CO_2 - und H_2 -Sorption an zwei Eisenfilmen mit 50 % und 100 % CO_2 -Vorbelegung.

Dieses Verhalten legt den Schluß nahe, daß Wasserstoff und Kohlendioxid nicht die gleichen Adsorptionsplätze einnehmen. Das System $\text{Fe}/\text{CO}_2 + \text{H}_2$ verhält sich damit im Vergleich zu dem System $\text{Fe}/\text{CO} + \text{H}_2$ anders. Es ist nämlich unmöglich, Wasserstoff auf einen voll mit CO belegten Eisenfilm zu bringen (Kap.7.6.).

Führt man nach der Messung 2 (Abb.60: Film ist halb mit CO_2 und voll mit H_2 belegt) eine temperaturprogrammierte thermische Desorption des Wasserstoffes durch (Kap.4.3.4.), so stellt man fest, daß bei 373 K ein Desorptionsmaximum auftritt (Abb.61). Das ist ein Hinweis auf einen β_1 -ähnlich gebundenen Wasserstoff. Wie bei dem System $\text{Fe}/\text{CO} + \text{H}_2$ und $\text{Fe}/\text{H}_2 + \text{CO}$ ist es in der vorliegenden Messung wieder möglich, daß festgebundener Wasserstoff vorliegt, der nicht in dem gemessenen Temperaturbereich desorbiert.

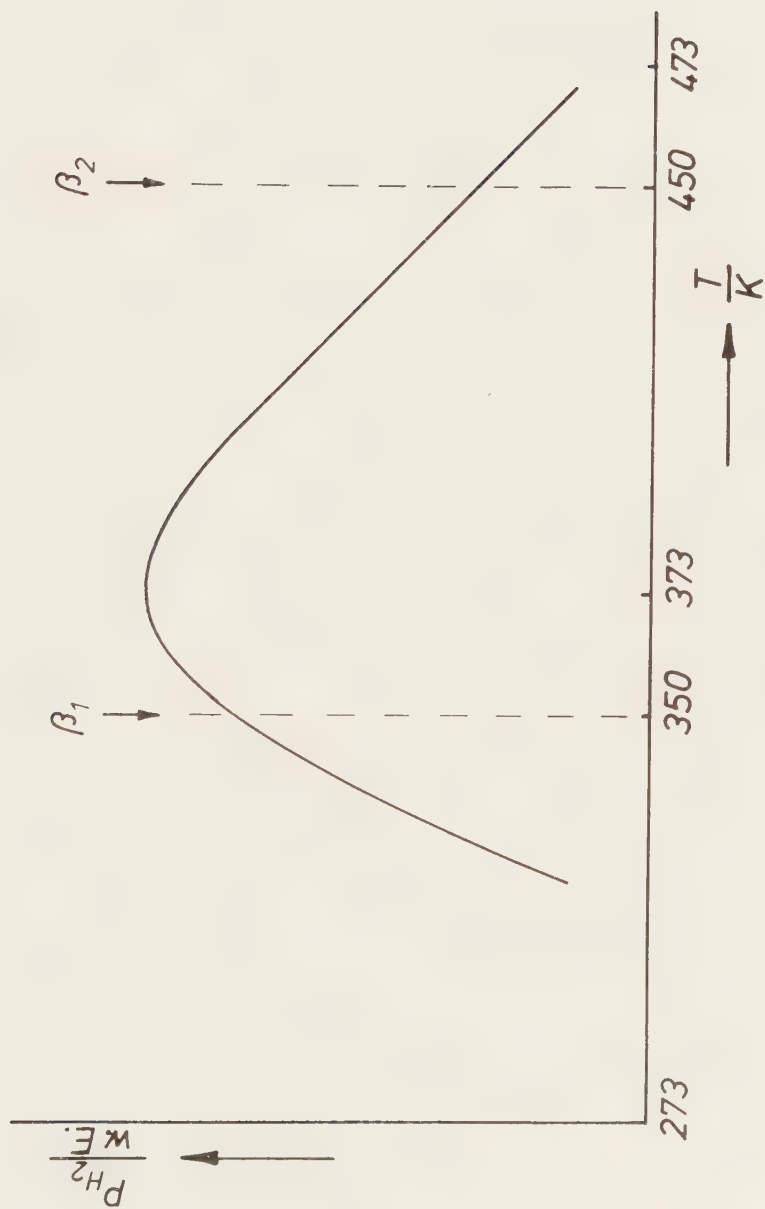


Abb. 61: Fe/CO₂ + H₂ bei 273 K, CO₂-Vollbelegung.

Temperaturprogrammiertes thermisches Desorptionsspektrum von Wasserstoff.

7.10. System Fe/CO₂ mit präadsorbiertem H₂ bei 273 K Meßergebnisse und Diskussion

7.10.1. Differentielle Adsorptionswärme

ΔR - und ΔT -Effekte bei der Wasserstoffvorbelegung auf einem Eisenfilm entsprechen den in früheren Arbeiten (5) gefundenen.

Ist ein Film mit 60 % Wasserstoff bedeckt, so ist die Endadsorptionswärme des nachfolgend zugegebenen CO₂ um 40 % kleiner als bei der ersten CO₂-Zugabe auf einem reinen Film (Kap.7.8.1.). Die Endadsorptionswärme von 165 kJ/mol wurde durch Ausplanimetrieren der Kurve und Einsetzen in Gl./22/ ermittelt, da kein optimaler Fit mit Hilfe von Gl./18/ /20/ möglich war. Eine exotherme Folgereaktion zeichnet sich ab, d.h. die gemessene Kurve fällt langsamer ab, als die Newtonsche Abkühlkurve. Weitere CO₂-Zugaben liefern keine Adsorptionswärme mehr (Abb.62).

Im Falle der Vollbedeckung des Eisenfilmes mit H₂ tritt für eine anschließende CO₂-Belegung überhaupt keine Adsorptionswärme mehr auf.

Vor der ersten und nach jeder CO₂-Zugabe wurde eine Gasanalyse mit Hilfe des Massenspektrometers durchgeführt. Es konnte zum einen gezeigt werden, daß, obwohl keine CO₂-Adsorptionswärme mehr registriert wurde, am Ende der CO₂-Zugaben bei den unterschiedlichen H₂-Vorbelegungen so viel CO₂ adsorbiert ist, wie am reinen Film. Zum anderen wurde eine leichte Wasserstoffverdrängung registriert. Im ersten Fall (60 % H₂-Vorbelegung) werden 0,8 % Wasserstoff, bezogen auf die vorher insgesamt sorbierte Wasserstoffmenge, in die Gasphase durch CO₂ verdrängt, im zweiten Fall (Vollbelegung mit Wasserstoff) waren es 1,0 %.

Daß die unterschiedliche H₂-Vorbelegung keinen Einfluß auf die CO₂-Menge hat, die adsorbiert wird, stimmt genau mit den am System Fe/H₂ + CO (Kap.7.7.1.) gemach-

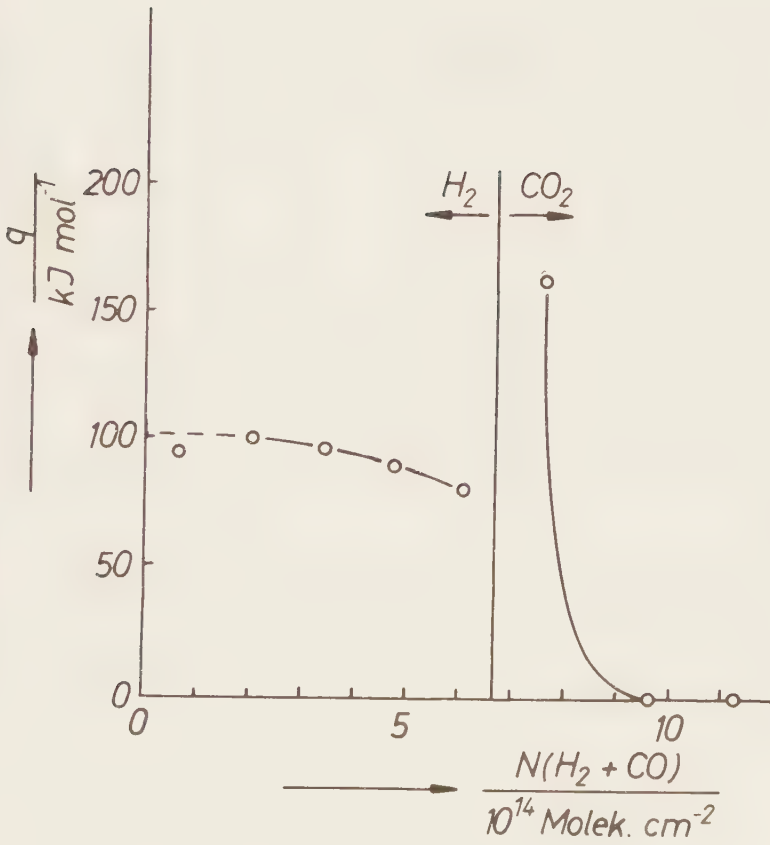


Abb.62: $\text{Fe}/\text{H}_2 + \text{CO}_2$ bei 273 K, 60 % H_2 -Vorbelegung.
Adsorptionswärme als Funktion der Belegung.

ten Beobachtungen überein. Die geringe H_2 -Verdrängung durch das CO_2 unterscheidet sich jedoch von dem System $Fe/H_2 + CO$. Hier werden 36 % Wasserstoff - im Falle eines voll mit H_2 vorbelegten Filmes - durch CO ersetzt. Vergleicht man die Adsorptionsisothermen von CO_2 von den zwei mit unterschiedlichen Wasserstoffmengen vorbelegten Fe -Filmen in Abb.63, so stellt man fest, daß diese innerhalb gewisser Fehlergrenzen übereinstimmen. Bei CO_2 -Vollbelegung mündet die Kurve der Adsorptionsisothermen in die, die von einem unvorbelegten Film erhalten wird (gestrichelte Kurve in Abb.63). Analoge Ergebnisse erhielt Dziembaj (42).

Ein temperaturprogrammiertes Desorptionsspektrum von Wasserstoff nach den CO_2 -Zugaben zeigte im Falle 60 %-iger Wasserstoffvorbelegung, daß Wasserstoff überwiegend auf β_2 fest bindenden Plätzen sitzt (Abb.64). Das heißt, daß das CO_2 im Vergleich zum CO den Wasserstoff nicht auf schwach bindende β_1 -Plätze verdrängt. Das ist ein Hinweis darauf, daß der präadsorbierte Wasserstoff durch folgende CO_2 -Adsorption nicht beeinflusst wird.

Dagegen verändert umgekehrt der Wasserstoff die Kohlendioxidsorption dahingehend, daß wahrscheinlich mit steigender Wasserstoffvorbelegung immer mehr CO_2 molekular adsorbiert wird; die CO_2 -Adsorptionswärmen nehmen rasch im Vergleich zum reinen System ab. Bei Wasserstoffvollbelegung findet dann nur noch vollständige molekulare CO_2 -Adsorption statt; man mißt überhaupt keine Adsorptionswärmen mehr, obwohl CO_2 adsorbiert wird.

Bei Adsorptionsmessungen von CO_2 auf Eisen bei einer Meßtemperatur von 196 K sollten sich dann auch sehr kleine Wärmeeffekte zeigen, da die Untersuchungen von Dziembaj (42) bei dieser Temperatur auf molekular gebundenes CO_2 hindeuten.

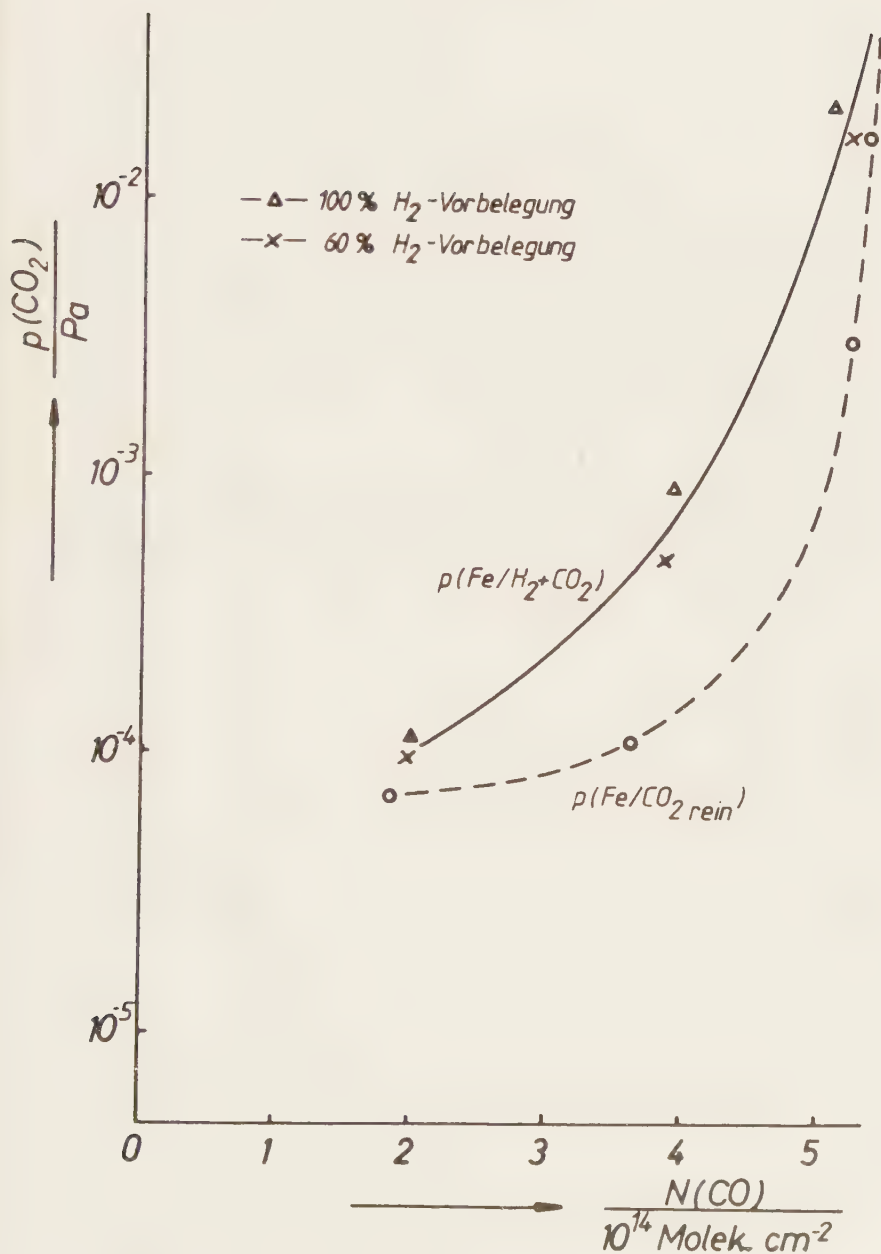


Abb.63: Fe/H₂ + CO₂ bei 273 K.

Adsorptionsisotherme von CO₂ auf einen reinen und mit 100 % bzw. 60 % Wasserstoff vorbelegtem Eisenfilm.

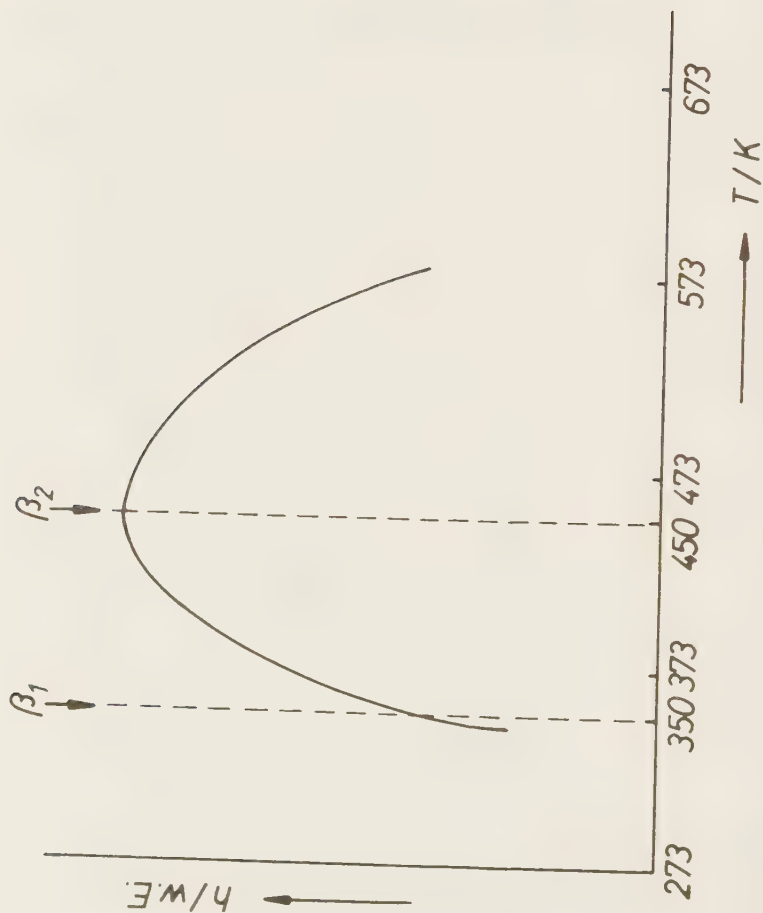


Abb. 64: $Fe/H_2 + CO_2$ bei 273 K, 60 % H_2 -Vorbelegung.
Temperaturprogrammiertes thermisches Desorptionsspektrum von Wasserstoff.

7.10.2. Widerstandsmessung

Abb.65 bzw. 66 zeigt die Änderung des Filmwiderstandes mit der Belegung. In Abb.65 liegt 60 %-ige, in Abb.66 100 %-ige Wasserstoffvorbelegung vor. Man sieht, daß mit steigender Menge an präadsorbierten Wasserstoff das Widerstandsmaximum $(\Sigma \Delta R / R_o) \cdot 100$, das bei vollständiger CO_2 -Adsorption erreicht wird, stark abnimmt. In Abb.67 ist das relative Widerstandsmaximum $(\Delta R / R_o)_{\max}(CO_2)$ gegen $N(H_2)$ aufgetragen. Eine 60 %-ige H_2 -Vorbelegung führt zu einer Erniedrigung des Widerstandsmaximums im Vergleich zur reinen CO_2 -Adsorption von 66 %; eine von 100 % zu 89 %.

Auch der Unterschied zwischen den Widerstandswerten der schnellen im Vergleich zu der langsamen Widerstandsaufzeichnung nimmt mit steigender H_2 - und CO_2 -Vorbelegung ab (Abb.65 und 66).

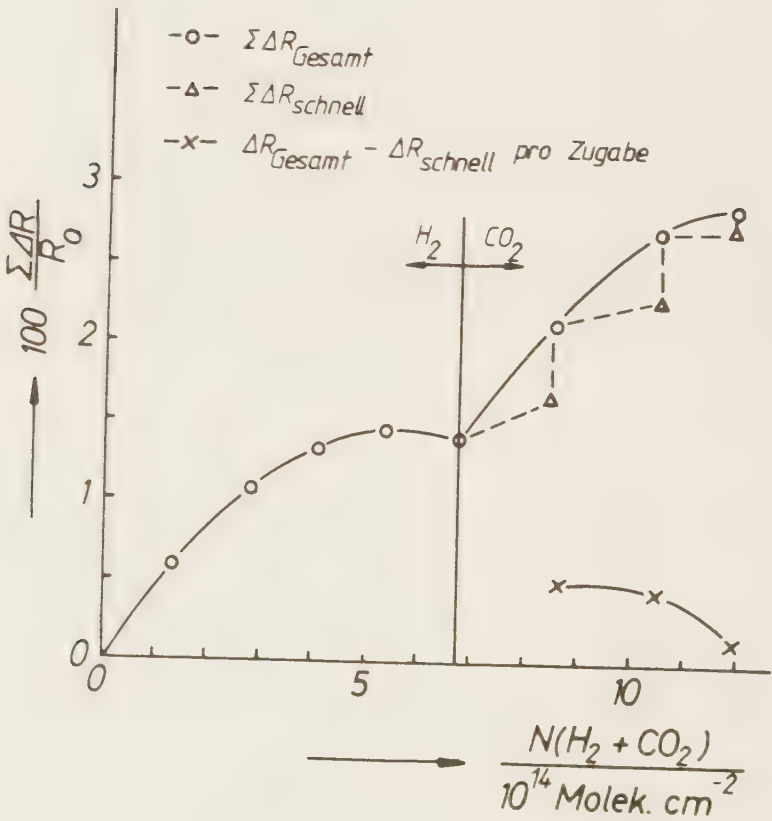


Abb.65: Fe/H₂ + CO₂ bei 273 K, 60 % H₂-Vorbelegung.
Widerstandsänderung als Funktion der Belegung.

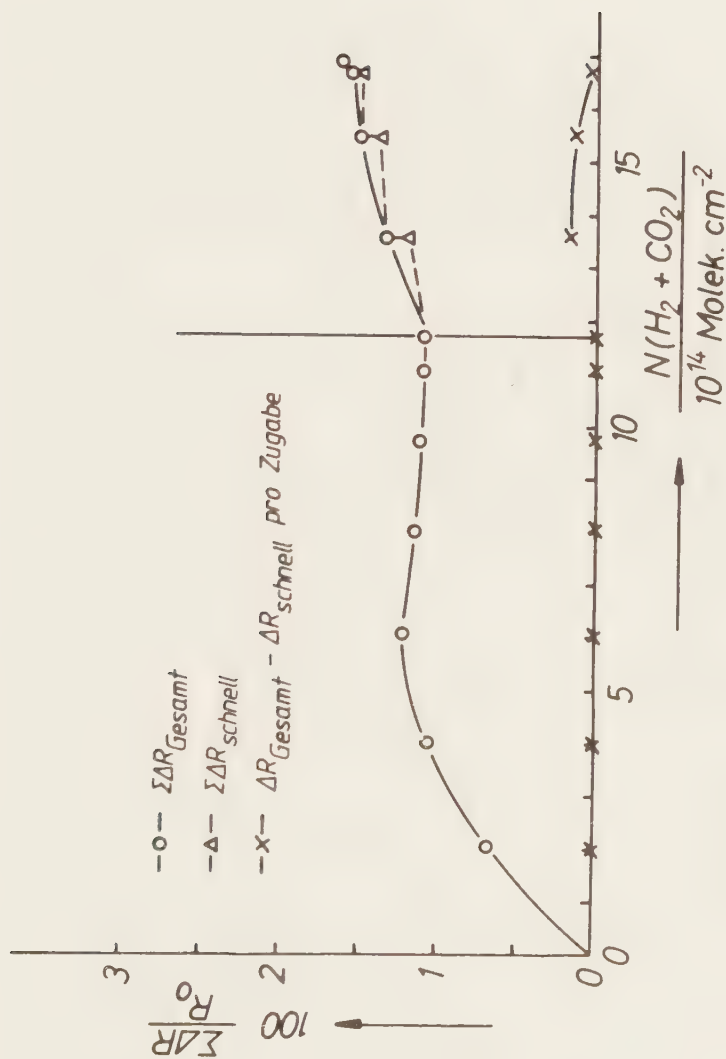


Abb. 66: Fe/H₂ + CO₂ bei 273 K, 100 % H₂-Vorbelegung.
Widerstandsänderung als Funktion der Belegung.

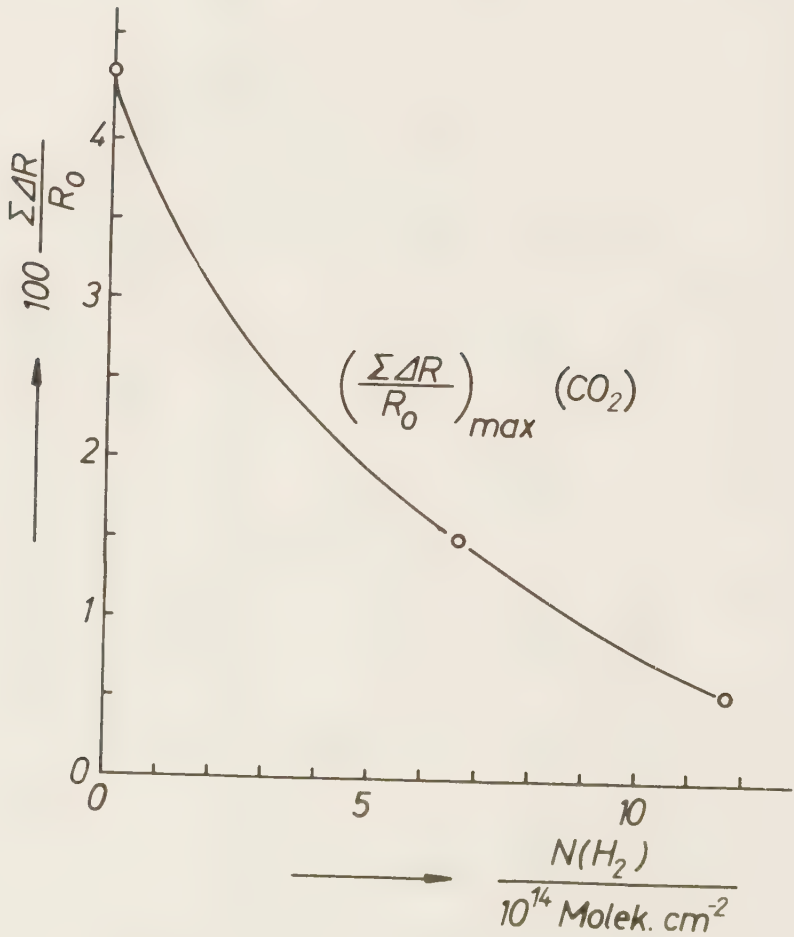


Abb.67: Fe/H₂ + CO₂ bei 273 K.

Maximale, relative Widerstandsänderung

$\left(\frac{\Sigma \Delta R}{R_0}\right)_{\max} (CO_2)$ als Funktion von präad-

sorbiertem Wasserstoff $N(H_2)$.

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden an den reinen Systemen Ni/CO, Fe/CO, Fe/CO₂ und an den Mischsystemen Ni/H₂/CO, Fe/H₂/CO, Fe/H₂/CO₂ Adsorptionswärme- und Widerstandsmessungen durchgeführt. Zum Teil wurden die daraus erhaltenen Informationen mit denen aus massenspektrometrischen und volumetrischen Messungen und temperaturprogrammierten thermischen Desorptionsmessungen ergänzt.

Ein Ziel dieser Arbeit war, die Kalorimeterkurven durch ein mathematisches Auswertverfahren anzufitten und damit energetische und kinetische Daten zu erhalten. Eine eingehende Diskussion in Kap.7.1.2. zeigt bei dem System Ni/CO, daß der Endzustand über einen Zwischenzustand (Precursor) erreicht wird. Dieser Übergang ist mit einem langsam folgenden, wärmeproduzierenden Prozeß (exotherme Folgereaktion) verbunden, der in den Endzustand führt.

Das macht sich dadurch bemerkbar, daß die Temperatur im Kalorimeter langsamer sinkt, als es aufgrund der Eichmessung der Fall sein sollte. Ursachen dieser exothermen Folgereaktion könnten sein: eine Oberflächenwanderung des primär auf energetisch ungünstigen Kristallflächen adsorbierten CO zu energetisch günstigen;

Umlagerung des primär adsorbierten Kohlenmonoxids in energetisch günstigere Positionen (Ausbildung von Überstrukturen, Abbau von lateralen Wechselwirkungen) und im Falle des Kohlenmonoxids der bei dieser Temperatur beginnende Zerfall.

Bei dem System Ni/CO bei 273 K ist die Geschwindigkeitskonstante k_2 für den Übergang von dem Precursor in den Endzustand mit $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ belegungsunabhängig. Ab einem Bedeckungsgrad von 70 % einer Monoschicht wird der Precursor nicht mehr beobachtet, das System geht dann offensichtlich in den Endzustand.

Die Adsorptionswärme des Endzustandes mit 125 kJ/mol stimmt bei kleinen Belegungen mit den an Einkristallen bestimmten isothermen Adsorptionswärmen gut überein. Auch der geringe Unterschied der Widerstandswerte der schnellen (nach 23 Sekunden) im Vergleich zu der langsamen (nach 15 Minuten) Widerstandsaufzeichnung ist möglicherweise ein Hinweis auf den sehr langsamen Zerfall des Kohlenmonoxids. Die langsame Widerstandsänderung ist jedoch nicht mit dem kalorimetrisch bestimmten k_2 beschreibbar, sondern sie ist noch wesentlich langsamer.

Bei CO-Vollbelegung hat sich der Filmwiderstand um fast 1,8 % geändert.

Die am selben System durchgeführten Messungen bei 291 K und 295 K zeigten im Vergleich zu denen bei 273 K, daß der Verlauf der Adsorptionswärme und der der Widerstandsänderung sehr ähnlich sind.

Anscheinend sind der exotherme Folgeprozeß, die Adsorptionswärme und die Widerstandsänderung in dem betrachteten Temperaturbereich, unabhängig von der Temperatur. Die am System Fe/CO bei 273 K gefundenen Effekte stimmen weitgehend mit denen am System Ni/CO bei 273 K überein.

Jedoch sind in quantitativer Hinsicht Unterschiede festzustellen. Der Precursor wird bis kurz vor Erreichen der Monoschicht gesehen; k_2 ist mit $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ kleiner, aber auch über den ganzen Belegungsbereich konstant. Die Endadsorptionswärme ist mit 195 kJ/mol um 70 kJ/mol größer. Der Widerstand hat pro Zugabe nach 24 Sekunden erst ungefähr 50 % des Endwiderstandes erreicht. Bei CO-Vollbelegung hat sich der Filmwiderstand um fast 7 % geändert.

Dies deutet alles auf einen stärkeren CO-Zerfall auf dem Eisen-, als auf dem Nickelfilm hin.

Bei dem System Fe/CO₂ fällt die anfänglich hohe Endadsorptionswärme von 280 kJ/mol mit zunehmender Belegung rasch auf kleine Werte ab. Der Film ist bereits

mit $5,3 \cdot 10^{14}$ Molekülen pro cm^2 CO_2 abgesättigt; das ist ungefähr ein Viertel der unter gleichen Bedingungen adsorbierbaren CO-Menge. Der Filmwiderstand ändert sich um 4 %. Der Anteil des sich schnell und langsam ändernden Widerstandes unterscheidet sich. Die Vermutung, daß sich CO_2 bei 273 K auf einer Eisenoberfläche zersetzt, wird auch durch andere Arbeiten gestützt.

Wird Ni bzw. Fe mit CO und Fe mit CO_2 bei einer Meßtemperatur von 273 K vorbelegt, so wird die bei der nachfolgenden Adsorption von Wasserstoff freiwerdende Wärme, im Vergleich zum reinen System, in allen drei Fällen beträchtlich erhöht; ein Hinweis auf eine direkte oder indirekte Wechselwirkung der adsorbierten Spezies. Ein Eisenfilm, der mit CO_2 voll belegt ist, ist in der Lage, Wasserstoff aufzunehmen. Es ist jedoch unmöglich, auf einen Nickelfilm bzw. Eisenfilm, der total mit CO abgesättigt ist, Wasserstoff zu adsorbieren. Dieses Verhalten kann nur so erklärt werden, daß im System $\text{Fe}/\text{CO}_2 + \text{H}_2$ im Vergleich zu den anderen, Wasserstoff und Kohlendioxid nicht die gleichen Adsorptionsplätze einnehmen. Bei der Adsorption von H_2 auf einen mit unterschiedlichen Mengen an CO_2 vorbelegten Fe-Film ist im Gegensatz zu den Systemen $\text{Fe}/\text{CO} + \text{H}_2$ und $\text{Ni}/\text{CO} + \text{H}_2$ keine Widerstandsänderung zu sehen.

Wasserstoffvorbelegung auf Nickel- und Eisenfilmen beeinflusst die nachfolgende CO- bzw. CO_2 -Aufnahmekapazität nicht, sie beeinflusst jedoch sehr stark die Adsorptionswärme.

Bei den Systemen $\text{Ni}/\text{H}_2 + \text{CO}$ und $\text{Fe}/\text{H}_2 + \text{CO}$ wird der präadsorbierte Wasserstoff zuerst durch CO-Zugaben von stark bindenden Plätzen (β_2) auf schwach bindende Plätze (β_1) und dann in die Gasphase verdrängt. Diese Verdrängungsprozesse wirken sich im Vergleich zum reinen System Ni/CO dahingehend aus, daß die CO-Adsorptionswärme scheinbar kleiner wird, kein Precursor mehr zu sehen ist und schließlich eine endotherme Folgereaktion beobachtet wird.

Daß nur ein geringer Anteil von H_2 desorbiert ($\leq 36\%$ der Monoschicht) und der größte Teil auf dem Film bleibt, unterstützt die Vermutung, daß Wasserstoff und Kohlenmonoxid nur zu einem Teil gleiche Adsorptionsplätze beanspruchen. Stellt man nämlich die monoatomare Belegung von Wasserstoff mit $30 \cdot 10^{14}$ Atomen H pro cm^2 der monomolekularen Belegung von CO auf Nickel mit $17 \cdot 10^{14}$ Molekülen CO pro cm^2 bzw. CO auf Eisen mit $22 \cdot 10^{14}$ Molekülen CO pro cm^2 makroskopischer Oberfläche gegenüber, so kommt man zu dem Schluß, daß wohl alle Adsorptionsplätze durch Wasserstoff, nicht aber durch das viel größere Kohlenmonoxid belegt werden können.

Versuche, die Temperaturmeßkurve der endothermen wie im Falle der exothermen Folgereaktion mathematisch anzufitten, schlugen fehl, da es sich dabei um sehr komplexe Vorgänge handelt und in die Gleichungen zu viele unbekannte Parameter eingehen.

Eine temperaturprogrammierte thermische Desorption von H_2 nach den CO-Zugaben am Eisenfilm deutet auf einen S_1 -gebundenen Wasserstoff hin. Auch im Kurvenverlauf der Gesamtwiderstandsänderung mit der Belegung im Vergleich zum reinen System machen sich die komplizierten Verdrängungsvorgänge des Wasserstoffes durch das CO bemerkbar.

Im System $Fe/H_2 + CO_2$ wird nur eine sehr geringe Wasserstoffverdrängung durch das CO_2 im Vergleich zum CO festgestellt ($\leq 1\%$ der Monoschicht).

Obwohl mit Hilfe der massenspektrometrischen Analyse der Gasphase festgestellt wurde, daß die Menge an Wasserstoffvorbelegung keinen Einfluß auf die adsorbierte CO_2 -Menge hat, d.h. genau so viel CO_2 sorbiert wird wie am reinen Fe-Film, fällt die Adsorptionswärme bei 60 % H_2 -Vorbelegung auf 60 % im Vergleich zum reinen System ab; bei H_2 -Vollbelegung auf unmeßbar kleine Werte. Noch stärker wird die gesamte Widerstandsänderung bei CO_2 -Adsorption von der Menge an präadsorbiertem Wasserstoff beeinflusst. 60 %-ige H_2 -Vorbelegung

führt zu einer Abnahme von 66 % im Vergleich zur reinen CO_2 -Adsorption; 100 % zu 89 %. Ein temperaturprogrammiertes Desorptionsspektrum von Wasserstoff nach den CO_2 -Zugaben zeigt, daß er überwiegend auf β_2 -bindenden Plätzen sitzt. Das heißt, daß CO_2 -Adsorption den Adsorptionszustand von Wasserstoff im Gegensatz zu dem System $\text{Fe}/\text{H}_2 + \text{CO}$ nicht beeinflußt.

Diese Beobachtungen weisen darauf hin, daß CO_2 mit zunehmender H_2 -Vorbelegung wahrscheinlich immer mehr molekular adsorbiert wird. Weiterhin zeigen die Resultate an, daß CO_2 und H_2 nicht die gleichen Adsorptionsplätze einnehmen, daß die elektronische Wechselwirkung zwischen CO_2 und der Eisenoberfläche sehr stark von dem Zustand der Oberfläche abhängt.

In diesen beiden Punkten unterscheidet sich die CO_2 -von der CO -Adsorption.

Günter R a u

Lebenslauf

09.08.1952	geboren in Lichtenfels als Sohn des Oberstudiendirektors Dr. Artur Rau und seiner Frau Hildegard, geb. Bauer
September 1959 bis Juli 1969	Besuch der Dr. Bogner-Volksschule in Selb und der Realschule Rehau mit dem Abschluß der Mittleren Reife
Herbst 1969 bis Juni 1970	Beginn einer Lehre als Elektromecha- niker bei der Firma linseis in Selb
September 1970 bis Juni 1971	Besuch der 12. Klasse der Fachober- schule in Hof / Saale mit dem Ab- schluß der Fachhochschulreife
Oktober 1971 bis Februar 1973	Besuch der Fachhochschule in Nürn- berg - Vorprüfung in der Fachrich- tung Technische Chemie
April 1973	Beginn des Studiums der Chemie an der Universität Erlangen - Nürnberg
Juli 1977	Diplomchemiker - Vorprüfung
November 1979	Diplomchemiker - Hauptprüfung Beginn der Diplomarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen - Nürnberg unter Leitung von Prof. Dr. G. Wedler
08.08.1980	Eheschließung mit Renate Hetz
September 1980	Abschluß der Diplomarbeit und Beginn der Dissertation
Seit Mai 1981	Wiss. Mitarbeiter am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
03.01.1983	Geburt des Sohnes Roland

Copy-Center 2000

852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30
Tel. 09131-26197